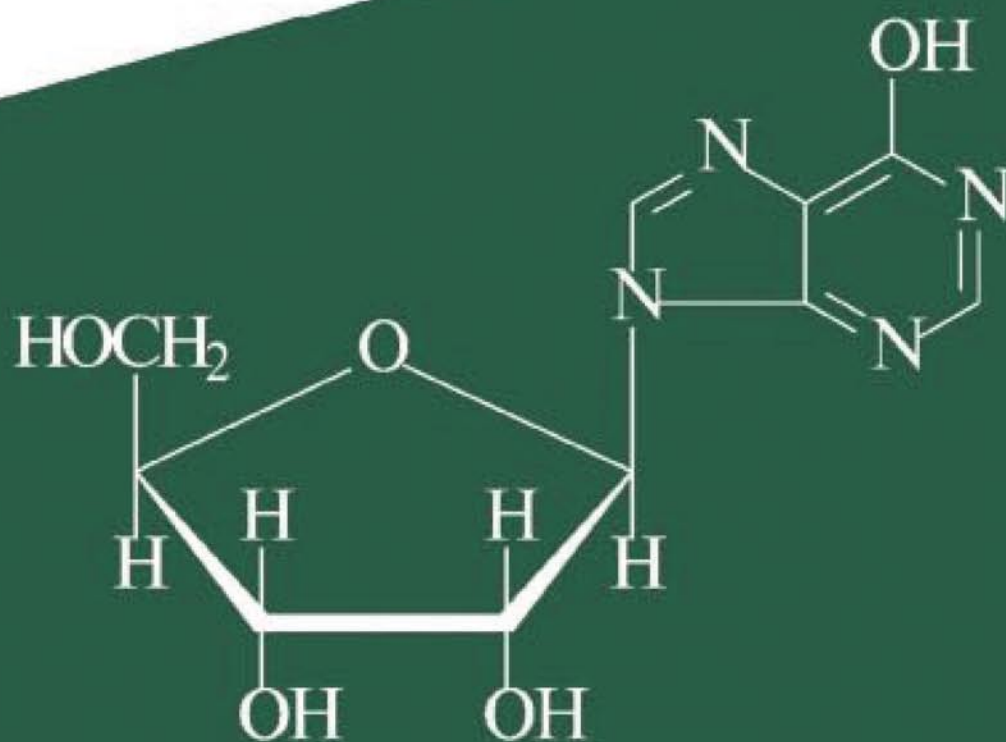


12+



ISSN 0869-8406

БАШКИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ



Том 30 №3 2023

12+ БАШКИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Основан в 1993 г.

Выходит 4 раза в год

УЧРЕДИТЕЛИ:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Уфимский университет науки и технологий»

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Башкирский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения
Российской Федерации

ИЗДАТЕЛЬ:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

ЗЛОТСКИЙ Семен Соломонович – член-корреспондент Академии наук Республики Башкортостан, доктор химических наук, профессор, зав. каф. общей, аналитической и прикладной химии Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

МОВСУМЗАДЕ Эльдар Мирсамедович – член-корреспондент Российской Академии образования, доктор химических наук, профессор Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа

ДАМИНЕВ Рустем Рифович – доктор технических наук, профессор Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа

РЕДКОЛЛЕГИЯ

НАТАЛИНИ Бенедетто – профессор Университета Перуджа, Италия

ИЛИШ Иштван – руководитель института фармацевтического анализа Университета Сегед, Венгрия

АББАСОВ Вагиф Магеррам оглы – академик Национальной Академии наук Азербайджана, доктор химических наук, профессор, директор Института нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева Национальной Академии наук Азербайджана, г. Баку

БЕЛЕЦКАЯ Ирина Петровна – академик РАН, доктор химических наук, профессор Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, г. Москва

БЕРЛИН Александр Александрович – академик РАН, доктор химических наук, профессор Института химической физики РАН, г. Москва

СИНЯШИН Олег Герольдович – академик РАН, доктор химических наук, профессор, директор «Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр РАН», г. Казань

ТОРОСЯН Гагик Оганесович – доктор химических наук, профессор Государственного инженерного университета Армении, г. Ереван

ЧУПАХИН Олег Николаевич – академик РАН, доктор химических наук, профессор Уральского федерального университета, г. Екатеринбург

АГАЕВ Акпер Али оглы – доктор химических наук, профессор Сумгаитского государственного университета, г. Сумгаит

ЮНУСОВ Марат Сабирович – академик РАН, доктор химических наук, профессор Уфимского института химии РАН, г. Уфа

ВАХИТОВА Юлия Венеровна – член-корреспондент РАН, доктор биологических наук, профессор Института биохимии и генетики РАН, г. Уфа

КОЙФМАН Оскар Иосифович – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор Ивановского государственного химико-технологического университета, г. Иваново

КУКУШКИН Вадим Юрьевич – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург

АХМЕТОВ Арслан Фаритович – член-корреспондент Академии наук Республики Башкортостан, доктор технических наук, профессор Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа

ЗОРИН Владимир Викторович – член-корреспондент Академии наук Республики Башкортостан, доктор химических наук, профессор Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа

ВОСКРЕСЕНСКИЙ Леонид Геннадьевич – доктор химических наук, профессор Российского университета Дружбы народов, г. Москва

КАНТОР Евгений Абрамович – доктор химических наук, профессор Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа

КАТАЕВ Валерий Алексеевич – доктор фармацевтических наук, профессор Башкирского государственного медицинского университета, г. Уфа

КОПЫЛОВ Александр Юрьевич – член-корреспондент Академии наук Республики Татарстан, профессор Казанского национального исследовательского технологического университета, г. Казань

ХАЛИУЛЛИН Феркат Адельзянович – доктор фармацевтических наук, профессор Башкирского государственного медицинского университета, г. Уфа

ГАБИТОВ Азат Исмагилович – доктор технических наук, профессор Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа

РЕДАКЦИЯ

Зав. редакцией – доктор технических наук, профессор **Е. А. Удалова.**

Научный редактор – кандидат химических наук **О. С. Вострикова.**

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор), серия ПИ №ФС77-85037 от 31 марта 2023 г.

ISSN 0869-8406

Журнал распространяется по подписке.

Подписной индекс: Объединенный каталог «Почта России» **ПН057.** Свободная цена.

Журнал включен в Международную базу данных **Chemical Abstracts.**

Журнал включен в «Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук» ВАК РФ по следующим специальностям и отраслям науки: 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки), 1.4.2. Аналитическая химия (химические науки), 1.4.3. Органическая химия (технические науки), 1.4.3. Органическая химия (химические науки), 1.4.9. Биоорганическая химия (химические науки), 1.4.12. Нефтехимия (технические науки), 1.4.12. Нефтехимия (химические науки), 2.6.10. Технология органических веществ (технические науки), 2.6.10. Технология органических веществ (химические науки), 2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ (технические науки), 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий (технические науки)

С 2008 года Журнал включен в Российский индекс научного цитирования (РИНЦ).

Сайт журнала: **www.bcj.rusoil.net.**

Электронная версия журнала доступна на сайте <http://www.elibrary.ru> и на сайте журнала.

Адрес редакции: 450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1;

e-mail: reaktiv2003@mail.ru.

Адрес Издателя: 450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1.

Адрес типографии: 450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1, РИО УГНТУ.

Подписано в печать 20.10.2023. Дата выхода в свет 07.11.2023.

Формат 60x84 ¹/₈. Усл. печ. л. 17,13. Тираж 500 экз. Заказ №142.

Содержание

Contents

Раздел 1.4.3.

Органическая химия

- | | | |
|---|--|---|
| <p>Алишанбейли Г. В., Бабаев Э. Р.
Биоцидные добавки на основе некоторых S-, N-содержащих ароматических соединений</p> <p>Агаев А. А., Мурадов М. М., Гаджиева Х. А., Гараева И. Э.
Алкилирование 2-метилфенола нормальными спиртами C₁–C₃ над Pd-НЦВМ</p> <p>Кинзябаева З. С., Фазлетдинова З. Н., Сабиров Д. С.
Морфолиновый аддукт фуллерена C₇₀: сонохимический синтез и механизм</p> <p>Игнатишина М. Г., Блохина Ю. С., Климова В. О., Шахмаев Р. Н., Зорин В. В.
Стереоселективный синтез (2E)-2,3-дифенилпроп-2-енала</p> <p>Чикишева Г. Е., Галиева З. Б., Головина И. Г.
Оптимизация условий синтеза 2-этилгексилового эфира феноксиуксусной кислоты</p> <p>Борисова Ю. Г., Раскильдина Г. З., Пицын Н. С., Сирик А. В., Плисс Е. М.
Кинетика и механизм инициированного окисления 4,7-дигидро-1,3-диоксепинов</p> <p>Левенец Т. В., Козьминых В. О.
Взаимодействие 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалканоатов с гидрохлоридом гидроксиламина</p> <p>Кошель С. Г., Лебедева Н. В., Плахтинский В. В., Калаева С. З., Хлебникова Т. Д.
Синтез циклогексилбензолов – полупродуктов для получения терфенила</p> <p>Кадикова Г. Н.
Катализируемое комплексами кобальта (II) [6π+2π] циклоприсоединение алкинов к N-карбохолестероксиазепину</p> | <p>5</p> <p>12</p> <p>15</p> <p>20</p> <p>23</p> <p>28</p> <p>33</p> <p>37</p> <p>41</p> | <p>Alishanbeyli G. V., Babayev E. R.
Biocidal Additives Based on Some S-, N-Containing Aromatic Compounds</p> <p>Agayev A. A., Muradov M. M., Gadzhieva Kh. A., Garaeva I. E.
Alkylation of 2-Methylphenol with Normal C₁–C₃ Alcohols over Pd-HCVM</p> <p>Kinzyabayeva Z. S., Fazletdinova Z. N., Sabirov D. Sh.
Morpholine Adduct of Fullerene C₇₀: Sonochemical Synthesis and Mechanism</p> <p>Ignatishina M. G., Blokhina Yu. S., Klimova V. O., Shakhmaev R. N., Zorin V. V.
Stereoselective Synthesis of (2E)-2,3-Diphenylprop-2-Enal</p> <p>Chikisheva G. E., Galieva Z. B., Golovina I. G.
Optimization of Conditions for the Synthesis of 2-Ethylhexyl Ester of Phenoxyacetic Acid</p> <p>Borisova Y. G., Raskil'dina G. Z., Pitsyn N. S., Sirik A. V., Pliss E. M.
Kinetics and Mechanism of Initiated Oxidation 4,7-Dihydro-1,3-Dioxepin</p> <p>Levenets T. V., Kozminykh V. O.
Interaction of 3-Arylhydrazono-2,4-Dioxoalkanoates with Hydroxylamine Hydrochloride</p> <p>Koshel' S. G., Lebedeva N. V., Plakhtinskiy V. V., Kalaeva S. Z., Khlebnikova T. D.
Synthesis of Cyclohexylbenzenes as Semi-Products for Obtaining Terphenyl</p> <p>Kadikova G. N.
[6π+2π] Cycloaddition of Alkynes to N-Carbocholesteroxyazepine Catalyzed by Cobalt (II) Complexes</p> |
|---|--|---|

Раздел 1.4.9.

Биоорганическая химия

- | | | |
|---|-----------|--|
| <p>Файзуллина Л. Х., Халилова Ю. А., Бадикова А. Д., Рябова А. С., Галимзянова Н. Ф., Валиуллина З. А., Самородов А. В.
Биологическая активность α-диеновых производных цирена</p> | <p>47</p> | <p>Faizullina L. Kh., Khalilova Yu. A., Badikova A. D., Ryabova A. S., Galimzyanova N. F., Valiullina Z. A., Samorodov A. V.
Biological Activity of α-Diene Derivatives of Cyrene</p> |
|---|-----------|--|

Раздел 1.4.12.

Нефтехимия

- | | | |
|---|-------------------------------|--|
| <p>Ибрагимова М. Д., Гусейнов Г. Дж., Сеидова С. А., Йолчуева У. Дж., Ахмедбекова С. Ф., Юсифзаде Ф. Ю., Наджафгулиева Н. А.
Ионно-жидкостная деароматизация керосиновой фракции N-метилпирролидонформатом</p> <p>Сахибгареев С. Р., Бадикова А. Д., Цадкин М. А., Султанова М. Р., Магсумова Л. Ф.
Термокаталитическая деструкция мазута в присутствии хлорферратного катализатора</p> <p>Зарипов И. И., Яковлева А. Ф., Мазитова К. А., Мухамедзянов Р. Р., Салов А. С., Аминова А. Ф.
Исследование влияния биоцидной добавки на прочностные характеристики ПВХ-материалов</p> | <p>53</p> <p>58</p> <p>64</p> | <p>Ibragimova M. Dzh., Guseynov G. Dzh., Seidova S. A., Yolchueva U. Dzh., Akhmedbekova S. F., Yusifzade F. Yu., Nadzhafargulieva N. A.
Ionic-Liquid Dearomatization of Kerosene Fraction by N-Methylpyrrolidonformate</p> <p>Sakhibgareev S. R., Badikova A. D., Tsadkin M. A., Sultanova M. R., Magsumova L. F.
Thermocatalytic Destruction of Firing Oil in the Presence of a Chloroferrate Catalyst</p> <p>Zaripov I. I., Yakovleva A. F., Mazitova K. A., Mukhamedzyanov R. R., Salov A. S., Aminova A. F.
Investigation of the Effect of a Biocidal Additive on the Strength Characteristics of PVC Materials</p> |
|---|-------------------------------|--|

Содержание

Contents

Раздел 1.4.12.

Алиева Ф. Х., Арзуманова Н. Б.,
Исрафилова К. О., Гусейнова Л. Н.
**Синтез и исследование сложных эфиров
дикарбоновых кислот в качестве пластификаторов**

69 Aliyeva F. Kh., Arzumanova N. B.,
Israfilova K. O., Huseynova L. N.
**Synthesis and Study of Dicarboxylic
Acid Esters as Plasticizers**

Хамиев М. Дж., Джафаров Р. П., Атай-Гаджиева К. Ш.,
Ибрагимова М. Дж., Алиева Р. В., Дадашова А. М.
**Оптимизация процесса селективной олигомеризации
этилена в присутствии новых цирконийсодержащих
комплексных каталитических систем**

74 Khamiyev M. J., Jafarov R. P., Atai-Hajiyeva K. Sh.,
Ibrahimova M. J., Aliyeva R. V., Dadashova A. M.
**Optimization the Process of Selective Ethylene Oligomerization
in the Presence of New Zirconium-Containing Complex
Catalytic Systems**

Касимов А. А., Гаджизаде С. М., Тагиева Ш. Ф.,
Исмаилова З. Р., Агаева Т. Ф., Зейналова С. Х.
**К вопросу о возможности получения высокооктановых
компонентов бензина из газов каталитического крекинга**

80 Kasimov A. A., Hajizadeh S. M., Tagiyeva Sh. F.,
Ismailova Z. R., Agayeva T. F., Zeynalova S. Kh.
**To the Question About the Possibility of Obtaining High-
Octane Gasoline Components from Gas Catalytic Cracking**

Саламова Н. В.
**Получение, физико-химические характеристики,
нефтесобирающие и нефтедиспергирующие свойства новых
поверхностно-активных веществ на основе триглицеридов
соевого масла, этилендиамина и алкилдигалогенидов**

85 Salamova N. V.
**Production, Physicochemical Characteristics,
Oil-Collecting and Oil-Dispersion Properties
of New Surfactants Based on Soybean Oil Triglycerides,
Ethylenediamine and Alkyldihalides**

Раздел 2.6.12.

Рахимов М. Н., Вильданов Ф. Ш.,
Фаррахов С. В., Якупов М. М.
**Анализ теплотворной способности высокооктановых
компонентов автомобильных бензинов**

91 Rakhimov M. N., Vil'danov F. Sh.,
Farrakhov S. V., Yakupov M. M.
**Analysis of the Heating Value
of High-Octane Components of Motor Gasolines**

Масленникова Т. О., Кагарманова А. Ф.,
Фазылов А. Ш., Запорин В. П.
**Исследование возможности вовлечения тяжелой смолы
пиролиза в сырье для получения нефтяных спекающих
добавок на установках висбрекинга**

97 Maslennikova T. O., Kagarmanova A. F.,
Fazylov A. Sh., Zaporin V. P.
**Study of the Possibility of Involving Heavy Pyrolysis Resin
in the Raw Material for Obtaining Petroleum Sintering
Additives at Wisebraking Plants**

Белинская Н. С.
**Расчетные методы определения группового состава
и распределения массового содержания *n*-парафинов
в сырье процесса каталитической депарафинизации
средних дистиллятов нефти**

102 Belinskaya N. S.
**Computational Methods for Determination of the Group
Composition and Distribution of the Mass Content
of *N*-Paraffins in the Feedstock of the Middle Oil Distillates
Catalytic Dewaxing Process**

Раздел 2.6.13.

Ракова Т. А., Шеметов А. В.,
Курочкин А. В., Хабибуллина Г. Р.
**Процесс прямого каталитического окисления
сероводорода в серу. Решение проблемы конденсации
серы в реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора**

108 Rakova T. A., Shemetov A. V.,
Kurochkin A. V., Khabibullina G. R.
**The Process of Direct Catalytic Oxidation of Hydrogen Sulfide
into Sulfur. Solution of the Problem of Sulfur Condensation
in a Reactor With a Fluidized Catalyst Bed**

Раздел 1.4.2

Савченко Р. Г., Лиманцева Р. М.,
Пятин И. С., Афонкина С. Р.
**Элементный состав сока надземной части серпухи
венценосной (*Serratula coronata* L.)**

117 Savchenko R. G., Limantseva R. M.,
Pyatina I. S., Afonkina S. R.
**Elemental Composition of the Juice
of the Aerial Part of *Serratula Coronata* L.**

Торосян С. А., Нуриахметова З. Ф., Гималова Ф. А.
**Электрохимические и фотофизические свойства
производных 4Н-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоновой кислоты**

122 Torosyan S. A., Nuriakhmetova Z. F., Gimalova F. A.
**Electrochemical and Photophysical Properties
of 4H-Thieno[3,2-*b*]Pyrrole-5-Carboxylic Acid Derivatives**

Королева Е. Ф., Пупыкина К. А., Михайлова И. В.
**Микроэлементный состав травы ярутки полевой
(*Thlaspi arvense* L.) различных мест произрастания**

127 Koroleva E. F., Pupykina K. A., Mikhailova I. V.
**Microelement Composition of Herba *Thlaspi Arvense* L.
of Various Growing Places**

Павлова А. А., Хасанова С. Р., Кудашкина Н. В.,
Булгаков Т. В., Мураталиева А. Д.
**Исследование метаболомного профиля сырья боярышника
пенсильванского *Crataegus pennsylvanica* Ashe**

130 Pavlova A. A., Khasanova S. R., Kudashkina N. V.,
Bulgakov T. V., Muratalieva A. D.
**Research of the Metabolomic Profile of Raw Materials
of *Crataegus pennsylvanica* Ashe**

Нефтехимия

Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Процессы и аппараты химических технологий

Аналитическая химия

Г. В. Алишанбейли (докторант), Э. Р. Бабаев (к.х.н., доц.)

БИОЦИДНЫЕ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ НЕКОТОРЫХ S-, N-СОДЕРЖАЩИХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Институт химии присадок им. акад. А.М. Кулиева
Министерства науки и образования Азербайджанской Республики,
лаборатория «Защитные органические соединения»
AZ1029, г. Баку, Беюкшорское шоссе, квартал 2062; e-mail: elbeibabaev@yahoo.de

G. V. Alishanbeyli, E. R. Babayev

BIOCIDAL ADDITIVES BASED ON SOME S-, N-CONTAINING AROMATIC COMPOUNDS

Academitian A. M. Guliev Institute of Chemistry of Additives
of the Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan
Beyukshor Highway, Block 2062, Baku, AZ 1029, Republic of Azerbaijan; e-mail: elbeibabaev@yahoo.de

Биоциды предназначены для уничтожения, сдерживания, обезвреживания или оказания контролирующего воздействия на любой вредный организм. В настоящее время они находят весьма широкое применение в медицинской, пищевой, нефтедобывающей, сельскохозяйственной и других областях. К ним относятся пестициды, альгициды, фунгициды, гербициды, инсектициды, акарициды, зооциды, а также противомикробные препараты (антисептики, дезинфектанты, антибиотики и др.). Многие биоциды являются синтетическими, но существуют природные биоциды, полученные, например, из бактерий и растений. Из широкого разнообразия синтетических биоцидов в представленной работе рассмотрены биоциды на основе серо- и азотсодержащих ароматических соединений, показаны основные их виды и области применения этих биоцидов в различных сферах техники и быта.

Ключевые слова: биоцидные добавки; масла; пищевая промышленность; серо- и азотсодержащие ароматические соединения; топлива.

Биоциды различаются по своей химической структуре, свойствам и спектру действия и различаются по таким характеристикам, как токсичность, коррозионная активность и спектр действия^{1, 2}. Чаще всего биоциды представляют собой неантибиотические агенты, используемые в качестве консервантов, дезинфицирующих средств или антисептиков. И хотя большинство биоцидов являются химическими агентами, микроорганизмы также могут использоваться в качестве биоцидов для подавления роста других орга-

Biocides are chemical substances or microorganisms designed to kill, contain, render harmless or control any harmful organism. In the modern period, they find very wide application in medical, food, oil, agricultural and other fields. These include pesticides, algacides, fungicides, herbicides, insecticides, acaricides, zoocides, as well as antimicrobials (antiseptics, disinfectants, antibiotics, etc.). Biocidal substances and products are also used as antifouling agents or disinfectants in various environments. Many biocides are synthetic, but there are natural biocides obtained, for example, from bacteria and plants. Of the wide variety of synthetic biocides, the presented work examines biocides based on sulfur and nitrogen-containing aromatic compounds, shows their main types and areas of application of these biocides in various fields of technology and everyday life.

Key words: biocidal additives; food industry; fuels; oils; sulfur- and nitrogen-containing aromatic compounds.

низмов. Биоциды действуют либо убивая микроорганизмы, либо подавляя их рост. Их можно дополнительно классифицировать по их предполагаемому применению.

Так, консерванты добавляются в продукты для увеличения срока их хранения за счет предотвращения микробного разложения; дезинфицирующие средства – это вещества, которые наносятся на неживые предметы и поверхности; антисептики – это средства, наносимые на живые ткани, такие как слизистые оболочки или кожа.

Дата поступления 22.02.23

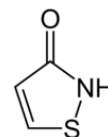
Биоциды широко используются в здравоохранении и промышленности для борьбы с инфекциями и микробным загрязнением³. Неэффективная дезинфекция поверхностей и неправильное использование биоцидов может привести к выживанию микроорганизмов, таких как бактерии и вирусы, на различных поверхностях, что часто способствует передаче инфекции. Биоцидные дезинфицирующие средства используются для уничтожения микроорганизмов, их действие начинается с окисления и заканчивается растворением липидов. В этом обзоре рассмотрены основные биоциды, используемые в здравоохранении и промышленности, и освещаются их способы действия, эффективность и актуальность для дезинфекции патогенных бактерий. Эта информация жизненно необходима для рационального использования и разработки биоцидов в эпоху, когда микроорганизмы становятся устойчивыми к химическим антимикробным агентам.

В настоящее время применение биоцидов относится к главным способам защиты от патогенов пищевого происхождения в больницах или на предприятиях пищевой промышленности из-за универсальности и эффективности их химических активных ингредиентов⁴. Понимание биологических механизмов, ответственных за их повышенную эффективность, особенно при использовании против патогенов пищевого происхождения на загрязненных поверхностях и материалах, представляет собой важный первый шаг в реализации эффективных стратегий дезинфекции, поскольку выбор неподходящего продукта может привести к резистентности к антибиотикам или перекрестному действию антибиотиков и биоцидов. В работе⁴ описываются эти биологические механизмы для наиболее распространенных патогенов пищевого происхождения и основное внимание уделяется антипатогенному эффекту с акцентом на последние разработки, основанные на исследованиях *in vitro* и *in vivo*.

В последние годы широкое распространение в качестве биоцидных добавок получают серо- и азотсодержащие ароматические соединения, которые могут быть использованы в качестве многофункциональных присадок, которые в малых концентрациях улучшают одновременно несколько свойств смазочных масел и обладают длительным действием. Различные S-,N-содержащие ароматические соединения нашли широкое применение в качестве присадок, улучшающих эксплуатационные качества смазочных материалов. В зависимости от состава и структуры эти соединения улучшают противоизносные, противокоррозионные, антиокислительные, противозадирные и другие

полезные свойства минеральных и синтетических смазочных масел, и смазочно-охлаждающих жидкостей.

Среди S-, N-содержащих ароматических соединений, обладающих биоцидными свойствами, особо следует отметить производные изотиазольной группы. Это гетероциклические соединения, содержащие в своем цикле два гетероатома – атомы серы и азота, непосредственно связанных между собой:

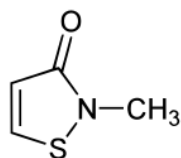


изотиазолинон

В последние годы возрастает значение изотиазола и соединений, содержащих изотиазольное ядро⁵. Изотиазолиноны используются в косметике и в качестве химических добавок для профессионального и промышленного применения благодаря их бактериостатической и фунгиостатической активности. Несмотря на свою эффективность в качестве биоцидов, изотиазолиноны являются сильными сенсibilizаторами, вызывающими раздражение кожи и аллергию, а также могут представлять экотоксикологическую опасность. Поэтому их использование ограничено законодательством многих стран. Учитывая актуальность и важность изотиазолиноновых биоцидов, в этой работе описаны современные знания об их синтезе, антибактериальных компонентах, характеристиках токсичности (включая взаимосвязь структура-активность-токсичность) и (фото)химической стабильности.

Производные изотиазолинона широко используются в качестве биоцидов в системе охлаждающей воды, резервуарах для хранения топлива, целлюлозно-бумажной и нефтеперерабатывающей промышленности, а также в качестве противомикробных, консервационных и обрастающих агентов. Часто находят применение в составе шампуней и других средств для ухода за волосами, а также в составе некоторых красок. Однако они обладают высокой токсичностью для водной среды, а также способны вызывать гиперчувствительность при прямом контакте или через воздух, что ограничивает их применение.

Одним из ярких представителей этой группы биоцидов является метилизотиазолинон (MIT).



метилизотиазолинон

Это цитотоксин, который может поражать разные типы клеток. Его использование в широком спектре личных продуктов для людей, таких как косметика, лосьоны, увлажняющие кремы, гигиенические салфетки, шампуни и солнцезащитные кремы, увеличилось более чем вдвое за первое десятилетие нашего столетия и было зарегистрировано как агент, повышающий контактную сенсибилизацию.

Метилизотиазолинон является широко используемым биоцидом, который выделяется в окружающую среду. В работе ⁶ оценивалась способность штамма гриба *Phanerochaete chrysosporium* DSM 1556 к биотрансформации этого соединения. Тестируемый штамм был способен удалять MIT (в концентрациях 50 и 30 мкг/л) из питательной среды с эффективностью 90% через первые 6 ч и 100% через 12 ч инкубации. Кроме того, впервые качественные анализы ЖХ-МС/МС и ГХ-МС показали моногидроксильированный и дигидроксильированный метилизотиазолинон и N-метилмалонамовую кислоту как основные продукты биодеградации грибов.

Экологическую токсичность испытуемого биоцида и его производных также оценивали с помощью теста на острую токсичность. Было отмечено примерно 90% снижение токсичности метаболитов, образующихся в культуре *P. chrysosporium*.

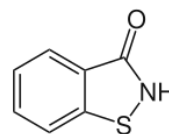
Промышленные применения 2-метил-4-изотиазолин-3-она также довольно широки: от консервантов и дезинфицирующих средств до противомикробных средств, производства энергии, жидкостей для обработки металлов, горнодобывающей промышленности, производства красок и бумаги, многие из которых также увеличивают потенциальное воздействие этого вещества на человека, как организмы, как наземные, так и морские. Его промышленное применение в морской среде оказалось токсичным для морской флоры и фауны, например, когда был изучен эффект от его теперь почти повсеместного использования в краске корпуса лодок.

Еще одним ярким представителем этой группы биоцидов является метилхлоризотиазолинон (СMIT), являющийся консервантом с антибактериальным и противогрибковым действием. Эти соединения имеют активную серу, кото-

рая способна окислять тиолсодержащие остатки, тем самым эффективно убивая большинство аэробных и анаэробных бактерий. Метилхлоризотиазолинон эффективен против грамположительных и грамотрицательных бактерий, дрожжевых микроорганизмов и грибов. Метилхлоризотиазолинон может использоваться в сочетании с другими консервантами, включая этилпарабен, хлорид бензалкония, и бронепоп.

В работе ⁷ изучались кинетика хлорирования, пути трансформации и эволюция токсичности для двух типичных изотиазолиноновых биоцидов, метилизотиазолинона (MIT) и хлорметилизотиазолинона (СMIT). Определены константы скорости второго порядка 0.13 М⁻¹·с⁻¹, 1.95·10⁵ М⁻¹·с⁻¹ и 5.14·10⁵ М⁻¹·с⁻¹ для реакции MIT с HOCl, Cl₂O и Cl₂, соответственно, тогда как реакционная способность СMIT была примерно на 1-2 порядка ниже. В то время как при хлорировании изотиазолиноновых биоцидов при pH 7.1 преобладало окисление Cl₂O, кислый pH и повышенная концентрация Cl⁻ благоприятствовали образованию свободного активного хлора (FAC) в Cl₂ и увеличивали общее удаление изотиазолинона. Независимо от доминирующих видов FAC, устранение MIT и СMIT привело к немедленной потере острой токсичности во всех экспериментальных условиях, что было связано с предпочтительной атакой на атом S, что привело к последующему образованию сульфоксидов и сульфонов и, в конечном итоге, к устранению серы. Тем не менее, хлорирование изотиазолиноновых биоцидов во вторичных сточных водах достигло элиминации <10% только при типичном воздействии хлора при дезинфекции 200 мг/л·мин, но было предсказано, что оно значительно увеличится при подкислении раствора до pH 5.5.

Бензизотиазолинон является микробиоцидом и фунгицидом по механизму действия.



Он широко используется в качестве консерванта:

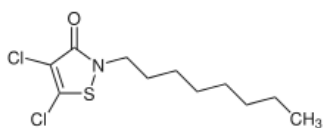
- в эмульсионных красках, герметиках, лаках, клеях, чернилах и растворах для обработки фотографий;
- в товарах для дома и ухода за автомобилем – моющие средства для стирки, пятновыводители и смягчители ткани;
- в промышленных установках, например, в растворах для прядения текстиля, решениях для обработки кожи, консервировании свежих шкур животных;

- в сельском хозяйстве в пестицидных составах;

- при бурении газа и нефти в буровых растворах и при консервации в пакерных жидкостях.

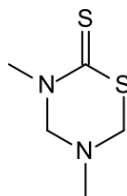
Метилтиазолинон и хлорметилтиазолинон являются активными ингредиентами в смеси 3:1 (СМІТ:МІТ), коммерчески продаваемой как Kathon. Kathon поставляется производителям в виде концентрированного исходного раствора, содержащего 1.5–15 % СМІТ/МІТ. Эти биоцидные средства применяются в различных областях – от промышленных резервуаров для хранения воды до охлаждающих устройств, в горнодобывающей промышленности, производстве бумаги, жидкостей для обработки металлов и производстве энергии. Kathon также использовался для борьбы со слизью при производстве бумажных изделий, контактирующих с пищевыми продуктами. Кроме того, этот продукт служит антимикробным агентом в латексных клеях и покрытиях для бумаги, которые также контактируют с пищевыми продуктами.

Дихлороктилизотиазолинон также является синтетическим биоцидом и привлек внимание как противообрастающий агент. Он послужил заменой оловоорганическим соединениям, которые были в значительной степени запрещены за нанесения ущерба окружающей среды.



дихлороктилизотиазолинон

Представителем другой группы синтетических биоцидов на основе S-, N-содержащих ароматических соединений, является дазомет (тиазон, 3,5-диметилтетрагидро-1,3,5-тиадиазинтион-2). Он обладает свойствами нематоцида при внесении в почву для возделывания овощных культур, а также обладает фунгицидными и гербицидными свойствами



дазомет

Отмечается ⁸, что производство сжиженного природного газа в Северной Америке находится на рекордно высоком уровне во многом благодаря добыче сланцевого газа из нетрадиционных запа-

сов. При добыче сланцевого газа часто используется гидроразрыв пласта в сочетании с горизонтальным бурением, чтобы создать путь для высвобождения углеводородов, залегающих в пласте. Биоциды вводятся в жидкость во время бурения и гидроразрыва пласта для предотвращения активности как местных, так и неместных бактерий и потенциального закисления резервуара (биогенного образования H_2S). Сообщается об использовании некоторых серосодержащих биоцидов в качестве части жидкости для гидроразрыва пласта в нескольких коллекторах. Исследования авторов показали, что при высоких температурах в скважине некоторые из этих соединений могут разлагаться с образованием нежелательных сероводорода и сероорганических соединений в качестве побочных продуктов. В случае использования дазомета продукты разложения подвергались гидролизу в скважинных условиях с образованием нежелательных H_2S , CS_2 и CH_3SH . Второй испытанный биоцид, метилизотиазолинон, удалял серу и образовывал H_2S путем дегидрирования серы промежуточных продуктов реакции.

Неожиданное присутствие H_2S в горячем сланцевом газе ранее связывали с загрязнением серовосстанавливающими бактериями ^{9, 10}. Однако в последние годы авторы работы показали, как серосодержащие химические добавки могут легко разлагаться и/или вступать в реакцию при высокой температуре и давлении (в скважинных условиях), образуя H_2S наряду с сероорганическими соединениями. В этой работе авторы представили доказательства замедленного скисания сланцевого газа, вызванного дазометом (обычно используемым биоцидом), который подвергается нескольким реакциям, приводящим к H_2S и метилтиолу, иллюстрируя случай, в котором химическая добавка потенциально может скисать горячий сланцевый газ.

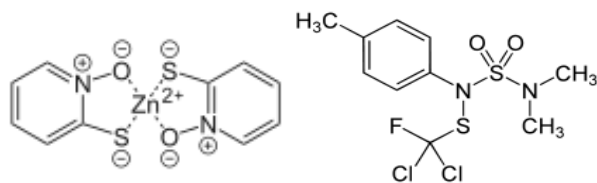
Некоторые новые биологически активные соединения серы, содержащие гетероциклические фрагменты азота, такие как 3-имино-2-тиоксо-4,5-дигидротиазолидин-4-он, 3-имино-2-тиоксо-3,4,5,6-тетрагидро-1,3-тиазин-4,6-(2H)-дион, N-замещенный -пиразол-3,5-дион, 1,3-дизамещенный-2-тиоксо-пиримидин-4,6-дион и ди-(3,5-диаминопиразолин-1-ил)тиокетон были получены конденсацией дитиоумравьиной кислоты или тиокарбогидразида с ациклическими и циклическими оксосоединения (например, альдегиды и кетоны) в молярных соотношениях 1:1 и 1:2, а также добавлением изотиоцианата или обработкой активными метиленовыми соединениями с последующими реакциями замыкания цикла в различных средах. Оценено биоцидное действие некоторых со-

единений по отношению к некоторым бактериям и грибам ¹¹.

Все биоциды подразделяют на окисляющие и неокисляющие. Окисляющие биоциды атакуют микроорганизмы, окисляя (реакция переноса электронов) клеточную структуру, нарушая прохождение питательных веществ через клеточную стенку. Неокисляющие биоциды для промышленного использования эффективны для контроля микроорганизмов. Сообщается ¹², что биообращение полиамидных мембран является одним из основных препятствий, с которыми сталкиваются технологии обратного осмоса (RO) для подачи пресной воды. В настоящее время биообращение решается предварительной обработкой питательной воды хлором с последующей очисткой мембраны. Хлор повреждает полиамидные мембраны, а также образует вредные побочные продукты дезинфекции. Таким образом, необходимы более безопасные стратегии для предотвращения биообращения в системах с полиамидными мембранами. В этой работе исследуется применимость различных неокисляющих биоцидов для предотвращения и контроля биообращения в системах обратного осмоса, включая их противомикробную эффективность, уровни опасности, совместимость с мембранами и применимость для очистки питьевой воды, таких как 2,2-дибром-3-нитрилопропионамид (ДБНПА); 2-метил-4-изотиазолин-3-он (MIT); бисульфит натрия (SBS), феноксиэтанол (PE), бензоат натрия (SB). MIT и DBNPA обладают большинством характеристик, приписываемых идеальным химическим веществам против биологического обрастания, но также являются наиболее опасными биоцидами. Из-за безопасности и эффективности ни одно из пяти химических веществ не было определено как окончательное решение проблемы биологического обрастания мембраны. Тем не менее, исследования альтернативных биоцидов обратного осмоса находятся на ранней стадии разработки и требуют дальнейшего изучения. Таким образом, будущие исследования по изучению экономических, экологически чистых и безопасных средств для предотвращения и лечения биологического обрастания в системах обратного осмоса имеют первостепенное значение для обеспечения устойчивого водоснабжения в странах с нехваткой воды.

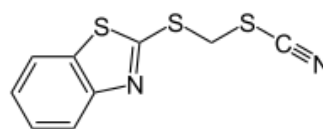
Биоциды на основе S-, N-содержащих ароматических соединений также были использованы в дисперсантных композициях в работах ^{13, 14}. Предложенные композиции включают биоцид, полимерное поверхностно-активное вещество, агент, препятствующий осаждению и жидкостной носитель. В качестве биоцида были использованы

пиритион цинка и толилфлуанид или их комбинация.



пиритион цинка толилфлуанид

Еще одним представителем таких соединений является бензотиазол-2-илтиометилтиоцианат (ТСМТВ). Он представляет собой маслянистую легко воспламеняющуюся жидкость красновато-коричневого цвета с резким запахом и используется в качестве широкополосного микробиоцида, фунгицида и галлицида для красок.



В работе ¹⁵ показано, что 2-(тиоцианометилтио)бензотиазол (ТСМТВ) представляет собой биоцид, используемый в кожевенной, целлюлозно-бумажной и водоочистной промышленности. ТСМТВ может попасть в водные экосистемы во время его производства и использования. ТСМТВ экологически нестабилен; поэтому важно оценить токсичность более стойких продуктов разложения. В этом исследовании сравнивалась токсичность ТСМТВ с продуктами его разложения 2-меркаптобензотиазолом (2-МБТ), 2-(метилтио)бензотиазолом (МТВТ), бензотиазолом (БТ) и 2-гидробензотиазолом (НОВТ). Токсичность определяли с использованием 48-часового острого и 7-дневного хронического тестов *Ceriodaphnia dubia*. ТСМТВ был наиболее токсичным соединением, оцененным как в остром, так и в хроническом тестах с EC_{50} 15.3 и 9.64 мкг/л соответственно. 2-МБТ, первый продукт разложения, был вторым по токсичности соединением с острой и хронической EC_{50} 4.19 и 1.25 мг/л соответственно. Токсичность МТВТ и НОВТ была одинаковой: острая EC_{50} 12.7 и 15.1 мг/л и хроническая EC_{50} 6.36 и 8.31 мг/л соответственно. Наименее токсичным соединением оказался БТ с острой и хронической EC_{50} 24.6 и 54.9 мг/л соответственно. ТСМТВ был на несколько порядков более токсичным, чем продукты его разложения. Данные о токсичности этих продуктов разложения бензотиазола важны из-за опасений, связанных с их высвобождением, разложением, стойкостью и нецелевым воздействием на организмы в водных экосистемах.

Биоциды имеют первостепенное значение как с технической, так и с экономической точки зрения для бумажной промышленности при контроле образования шлама на бумажных фабриках¹⁶. Существуют различные типы биоцидов, но в этой работе основное внимание уделяется 13 наиболее важным и наиболее широко используемым биоцидам в производстве бумаги и механизму их действия. Биоциды дозируются для предотвращения проблем, связанных с ростом микробов, грибов и водорослей при производстве бумаги, но, с другой стороны, также важно изучение негативного воздействия этих токсичных химических веществ на человека и окружающую среду. Среди 13 исследованных биоцидов был сделан вывод, что 9 биоцидов являются наиболее экологически чистыми:

бронопол, катон WT, DBNPA, THPS, глутаровый альдегид, дазомет, BCDMH, надуксусная кислота и ВНАР. Как видно из этого списка, два наиболее экологически чистых биоцидов являются производными (катон и дазомет) S-, N-содержащих ароматических соединений.

В наших исследованиях^{17–20} осуществлен синтез новых функционально-замещенных производных гетероциклических соединений ароматического характера, содержащих в своем циклическом каркасе два гетероатома – атомы серы и азота. Показано, что синтезированные нами соединения обладают хорошими бактерицидными свойствами и могут быть использованы в качестве биоцидных добавок к топливам, маслам и смазочно-охлаждающим жидкостям.

Литература

1. Turkewicz A., Brzeszcz I., Kapusta P. The application of biocides in the oil and gas industry // *Nafta-Gaz*. – 2013. – №6. – Pp.103-110.
2. Majchrzycka K., Okrasa M., Jachowicz A., Szuic J. Application of Biocides and Super-Absorbing Polymers to Enhance the Efficiency of Filtering Materials // *Molecules*. – 2019. – V.24, №19. – Pp.3339-3347.
3. Jones I., Joshi L. Biocide Use in the Antimicrobial Era: A Review // *Molecules*. – 2021. – V.26, №8. – Pp.2276-2302.
4. Butucel E., Balta I., Ahmadi M., Gumitrescu G. Biocides as Biomedicines against Foodborne Pathogenic Bacteria // *Biomedicines*. – 2022. – V.10, №2. – Pp.379-384.
5. Silva V., Soares P., Garrido E.M., Borges F. Isothiazolinone Biocides: Chemistry, Biological, and Toxicity Profiles // *Molecules*. – 2020. – V.25, №4. – Pp.991-999.
6. Nowak M., Zawadzka K., Lisowska K. Occurrence of methylisothiazolinone in water and soil samples in Poland and its biodegradation by *Phanerochaete chrysosporium* // *Chemosphere*. – 2020. – V.254. – Pp.126723-126731.
7. Wang W-L., Nong Y-J., Yang Z-W., Wu Q-Y. Chlorination of isothiazolinone biocides: kinetics, reactive species, pathway, and toxicity evolution // *Water Research*. – 2022. – V.223, №1. – Pp.119021-119025.
8. Marrugo-Hernandez J., Prinsloo R., Marriott R.A. Assessment of the Decomposition Kinetics of Sulfur-Containing Biocides to Hydrogen Sulfide at Simulated Downhole Conditions // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2019. – V.58, №37. – Pp.17219-17226.
9. Hernandez M., Prinsio R., Marriott R. Downhole Decomposition of Biocide Dazomet and Implications in the Delayed Onset of Hydrogen Sulfide in Hot Shale Gas Production // *First EAGE/IFPEN Conference on Sulfur Risk Management in Exploration and Production*. – 2018. – Pp.213-215.
10. Kahrilas G., Bioteyoqel J., Borch T. Biocides in Hydraulic Fracturing Fluids: A Critical Review of Their Usage, Mobility, Degradation, and Toxicity // *Environ. Sci. Technol.* – 2015. – V.49, №1. – Pp.16-32.

References

1. Turkewicz A., Brzeszcz I., Kapusta P. [The application of biocides in the oil and gas industry]. *Nafta-Gaz*, 2013, no.6, pp.103-110.
2. Majchrzycka K., Okrasa M., Jachowicz A., Szuic J. [Application of Biocides and Super-Absorbing Polymers to Enhance the Efficiency of Filtering Materials]. *Molecules*, 2019, vol.24, no.19, pp.3339-3347.
3. Jones I., Joshi L. [Biocide Use in the Antimicrobial Era: A Review]. *Molecules*, 2021, vol.26, no.8, pp.2276-2302.
4. Butucel E., Balta I., Ahmadi M., Gumitrescu G. [Biocides as Biomedicines against Foodborne Pathogenic Bacteria]. *Biomedicines*, 2022, vol.10, no.2, pp.379-384.
5. Silva V., Soares P., Garrido E.M., Borges F. [Isothiazolinone Biocides: Chemistry, Biological, and Toxicity Profiles]. *Molecules*, 2020, vol.25, no.4, pp.991-999.
6. Nowak M., Zawadzka K., Lisowska K. [Occurrence of methylisothiazolinone in water and soil samples in Poland and its biodegradation by *Phanerochaete chrysosporium*]. *Chemosphere*, 2020, vol.254, pp.126723-126731.
7. Wang W-L., Nong Y-J., Yang Z-W., Wu Q-Y. [Chlorination of isothiazolinone biocides: kinetics, reactive species, pathway, and toxicity evolution] *Water Research*, 2022, vol.223, no.1, pp.119021-119025.
8. Marrugo-Hernandez J., Prinsloo R., Marriott R.A. [Assessment of the Decomposition Kinetics of Sulfur-Containing Biocides to Hydrogen Sulfide at Simulated Downhole Conditions]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2019, vol.58, no.37, pp.17219-17226.
9. Hernandez M., Prinsio R., Marriott R. [Downhole Decomposition of Biocide Dazomet and Implications in the Delayed Onset of Hydrogen Sulfide in Hot Shale Gas Production]. *First EAGE/IFPEN Conference on Sulfur Risk Management in Exploration and Production*, 2018, pp.213-215.
10. Kahrilas G., Bioteyoqel J., Borch T. [Biocides in Hydraulic Fracturing Fluids: A Critical Review of Their Usage, Mobility, Degradation, and Toxicity]. *Environ. Sci. Technol.*, 2015, vol.49, no.1, pp.16-32.

11. Makki M., Abdel-Rahman M. Synthesis of New Bioactive Sulfur Compounds Bearing Heterocyclic Moiety and Their Analytical Applications // *International Journal of Chemistry*.– 2011.– V.3, №1.– Pp.181-192
12. Da-Silva-Correa L., Smith H., Thibodeau M., Weish B. The application of non-oxidizing biocides to prevent biofouling in reverse osmosis polyamide membrane systems: a review // *Water Infrastructure, Ecosystems and Society*.– 2022.– V.71, №2.– Pp.261-292.
13. Патент №2010040738A1 WO. High solid dispersions comprising biocides / Barker M., Verheyen D. / Оpubл. 13.03.2010.
14. Патент №20110195946A1 US. High solid dispersions comprising biocides / Barker M., Verheyen D. / Оpubл. 14.02.2011.
15. Nawrocki S.T., Drake K.D., Watson C.F., Foster G. Comparative aquatic toxicity evaluation of 2-(thiocyanomethylthio)benzothiazole and selected degradation products using *Ceriodaphnia dubia* // *Arch. Environ. Contam Toxicol.*– 2005.– V.48, №3.– Pp.344-350.
16. Ullah S. Biocides in papermaking chemistry: Prevention of problems occurring due to microorganisms in papermaking process by application of slimicides // Masters thesis. University of Jyvaskyla. Department of Chemistry.– 2011.– 72 p.
17. Бабаев Э.Р. Бицидные добавки к топливам и маслам // *НефтеГазоХимия*.– 2022. – №4.– С.13-17.
18. Бабаев Э.Р. Применение бицидных добавок к топливам и маслам // *Известия Тульского Государственного Университета*.– 2022.– №4.– С.12-23.
19. Бабаев Э.Р. Бицидные добавки против сульфатвосстанавливающих бактерий // *Баш. хим. ж.*– 2023.– Т.30, №1.– С.13-22.
20. Мовсумзаде М.М., Бабаев Э.Р. Свойства и области применения бицидных добавок // *Вестник Башкирского Государственного Педагогического Университета*.– 2023.– №2.– С.71-78.
11. Makki M., Abdel-Rahman M. [Synthesis of New Bioactive Sulfur Compounds Bearing Heterocyclic Moiety and Their Analytical Applications]. *International Journal of Chemistry*, 2011, vol.3, no.1, pp.181-192.
12. Da-Silva-Correa L., Smith H., Thibodeau M., Weish B. [The application of non-oxidizing biocides to prevent biofouling in reverse osmosis polyamide membrane systems: a review]. *Water Infrastructure, Ecosystems and Society*, 2022, vol.71, no.2, pp.261-292.
13. Barker M., Verheyen D. [High solid dispersions comprising biocides]. Patent no.2010040738A1 WO, 2010.
14. Barker M., Verheyen D. [High solid dispersions comprising biocides]. Patent no.20110195946A1 USA, 2011.
15. Nawrocki S.T., Drake K.D., Watson C.F., Foster G. [Comparative aquatic toxicity evaluation of 2-(thiocyanomethylthio)benzothiazole and selected degradation products using *Ceriodaphnia dubia*]. *Arch. Environ. Contam Toxicol.*, 2005, vol.48, no.3, pp.344-350.
16. Ullah S. [Biocides in papermaking chemistry: Prevention of problems occurring due to microorganisms in papermaking process by application of slimicides]. *Masters thesis. University of Jyvaskyla. Department of Chemistry*, 2011, 72 p.
17. Babayev E.R. *Biotsidnye dobavki k toplivam i maslam* [Biocidal additives for fuels and oils]. *NefteGazo-Khimiya* [Oil Gas Chemistry], 2022, no.4, pp.13-17.
18. Babayev E.R. *Primenenie biotsidnykh dobavok k toplivam i maslam* [Application of biocidal additives to fuels and oils]. *Izvestiya Tul'skogo Gosudarstvennogo Univetsiteta* [News of Tula State University], 2022, no.4, pp.12-23.
19. Babayev E.R. *Biotsidnye dobavki protiv sulfatvosstanavlivayushikh bakteriy* [Biocidal additives against sulfate-reducing bacteria]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2023, vol.30, no.1, pp.13-22.
20. Movsumzade M.M., Babayev E.R. *Svoystva i oblasti primeneniya biotsidnykh dobavok* [Properties and areas of application of biocidal additives]. *Vestnik Bashkirskogo Gosudarstvennogo Pedagogicheskogo Universiteta* [Bulletin of the Bashkir State Pedagogical University], 2023, no.2, pp.71-78.

А. А. Агаев (д.х.н., проф.), М. М. Мурадов (к.т.н., доц.),
Х. А. Гаджиева (докторант), И. Э. Гараева (к.х.н., доц.)

АЛКИЛИРОВАНИЕ 2-МЕТИЛФЕНОЛА НОРМАЛЬНЫМИ СПИРТАМИ C₁–C₃ НАД Pd-НЦВМ

Сумгаитский государственный университет,
кафедра нефтехимии и химической инженерии
AZ 5008, Республика Азербайджан, г. Сумгаит, 43-кв.; e-mail: mailoglu@mail.ru

A. A. Agayev, M. M. Muradov, Kh. A. Gadzhieva, I. E. Garaeva

ALKYLATION OF 2-METHYLPHENOL WITH NORMAL C₁–C₃ ALCOHOLS OVER Pd-HCVM

Sumgait State University
43-rd quarder, AZ 5008, Sumgait, Republik of Azerbaijan; e-mail: mailoglu@mail.ru

Представлены результаты исследования реакции алкилирования 2-метилфенола метанолом, этанолом и 1-пропанолом в присутствии катализатора Pd-НЦВМ. Установлена активность алкилирующих агентов в реакции взаимодействия 2-метилфенола нормальными спиртами (C₁–C₃) и селективность каталитического образования алкилфенолов в исследованном процессе. Показано, что в процессе каталитического алкилирования с повышением молярного веса спирта растут его конверсия, степень превращения 2-метилфенола и селективность образования *o*-алкилпроизводных крезолов.

Ключевые слова: алкилирование; выход; метанол; 2-метилфенол; палладийсодержащий пентасил; 1-пропанол; селективность; этанол.

The results of the study of the reaction of alkylation of 2-methylphenol with methanol, ethanol and 1-propanol in the presence of a catalyst Pd-HCVM are presented. The activity of alkylating agents in the reaction of interaction of 2-methylphenol with normal alcohols (C₁–C₃) and the selectivity of the catalytic formation of alkylphenols in the process under study were established. It has been shown that in the course of catalytic alkylation, with an increase in the molar weight of alcohol, its conversion, the degree of conversion of 2-methylphenol, and the selectivity of the formation of *o*-alkyl derivatives of cresol increase.

Key words: alkylation; ethanol; methanol; 2-methylphenol; palladium-containing pentasil catalyst; output; 1-propanol; selectivity; yield.

Низкомолекулярные алкильные производные фенола и крезолов находят применение в синтезе ценных полупродуктов для получения ядохимикатов, макромолекулярных соединений, витаминов, лекарственных препаратов и антиоксидантов ^{1, 2}. Основным источником их получения является каменноугольная смола, ресурсы которой резко уменьшаются ввиду уменьшения добычи каменного угля и ухудшения его качества ³.

Наиболее удобным и экономически оправданным способом получения алкилфенолов является процесс алкилирования фенолов спиртами и олефинами в присутствии эффективных каталитических систем ⁴.

В данной статье приводятся сравнительные результаты алкилирования 2-метилфенола метанолом, этанолом и 1-пропанолом над Pd-НЦВМ.

Материалы и методы исследования

Опыты по алкилированию 2-метилфенола спиртами проводили на лабораторной установке с проточным реактором. Объем неподвижного слоя катализатора составлял 10 см³. Образцы пентасилов получены кристаллизацией органических и неорганических кремнегелей в условиях гидротермального синтеза при повышенных температурах (150–180 °C). Водородные формы катализаторов получали ионным обменом с трех-, четырехкратным избытком нитрата аммония с последующим прокаливанием при температуре 500 °C. Для увеличения степени декатионирования и уменьшения числа стадий ионный обмен проводили в гидротермальных условиях при 220 °C. В полученных образцах содержание натрия колебалось в пределах 1.5–4.25 % от объемной емкости. Палладий вводили в состав НЦВМ ($x = 40$) в количестве 1.0% мас. с помощью раствора [Pd(NH₃)₄]Cl₂.

Дата поступления 27.01.23

Перед опытами катализаторы активировали в токе воздуха, а затем в токе водорода в течение 5 ч при 450 °С.

Реакция алкилирования изучалась при температуре 350 °С, объемной скорости подачи сырья (ν) 0,6 г-1 и мольном соотношении 2-метилфенол: спирт (ν) = 1:1. Анализ исходных компонентов и продуктов катализа проводили хроматографическим и спектральным методами на приборах Хроматэк-Кристалл-5001 (РФ) и Bruker AV-300 (Германия) соответственно. Хроматографический анализ сырья и продуктов реакции проводили на газовом хроматографе Хроматек-Кристал-5001 с пламенноионизационным детектором (ПИД-1). Анализ проводили при программировании температуры со скоростью 5 °С/мин в диапазоне 40–200 °С. Использовали капиллярную колонку (100 м × 0.25 мм), заполненную диметилполисилоксаном. Относительная погрешность при анализе не превышает 3.0%. Трудноразделяемые изомеры алкилфенолов анализировали на диментилфталате, нанесенном в 18% мас. на хроматоне Н (60–80 меш). Анализ проводился на хроматографе Хром-5 М при следующих условиях: длина колонки 3 м, диаметр 3 мм, скорость газонесителя-гелия 60 мл/мин, температура колонки 130 °С.

Результаты и их обсуждение

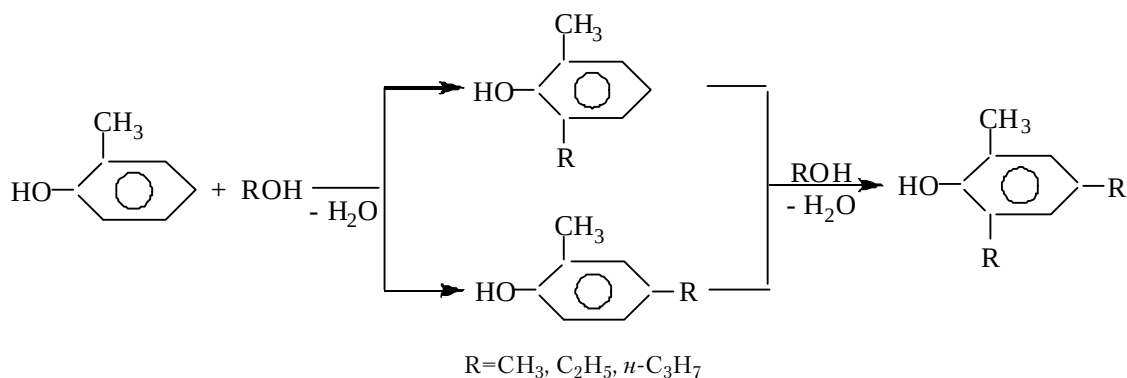
Анализ полученных результатов (табл.) показывает, что с повышением молекулярного веса спирта растет конверсия 2-метилфенола и спирта в реакции алкилирования. В случае метанола конверсия *o*-крезола составляет 31.0%, а при использовании в качестве алкилирующих агентов этанола и *n*-пропанола она равна соответственно 39.5 и 48.0 %. Конверсия спиртов уменьшается в ряду C_3H_7OH (68.0) C_2H_5OH (56.0) CH_3OH (31.0). В условиях катализа преобладает *o*-алкилирование 2-метилфенола, однако в гомологическом ряду спиртов уменьшается селективность образования *o*-алкилгомологов крезоло и растет скорость *n*-алкилирования. Например, в случае алкилирования 2-метилфенола метанолом это 2,3- и 2,5-диметилфенолы, при использовании в качестве алкилирующего агента этанола – 2-метил-5-этил и 2-метил-3-этилфенолы, а при алкилировании *o*-крезола *n*-пропанолом – 2-метил-3-пропил и 2-метил-5-пропилфенолы. Интересно отметить, что в составе смеси этих изомеров преобладают 2,5-диметилфенол (77.0%), 2-метил-5-этилфенол (61.0%) и 2-метил-5-пропилфенол (64.5%), соответственно.

Основные превращения в системе 2-метилфенол-спирт-Pd-НЦВМ представлены на схеме.

Таблица

Результаты алкилирования 2-метилфенола спиртами в присутствии Pd-НЦВМ

Наименование	Алкилирующий агент		
	CH_3OH	C_2H_5OH	C_3H_7OH
Конверсия 2-метилфенола, %	31.0	39.5	48.0
Конверсия спирта, %	46.0	56.0	68.0
Выход основных продуктов реакции в расчете на прореагировавший <i>o</i> -крезол:			
2,6-диметилфенол	60.0	-	-
2-этил-6-метилфенол	-	68.5	-
2-пропил 6-метилфенол	-	-	76.0
2,4-диметилфенол	21.0	-	-
2-метил-4-этилфенол	-	13.5	-
2-метил-4-пропилфенил	-	-	-
Другие изомеры соответствующих алкилфенолов	3.8	4.0	6.5
2,4,6-триметилфенол	8.0	-	-
2,4-диэтил-6-метилфенол	-	10.5	-
2,4-дипропил-6-метилфенол	-	-	8.5



Схема

Видно, что в условиях каталитического процесса протекает не только моно-, но и последующее диалкилирование по углеродным атомам в кольце *o*-крезола. Селективность образования диалкил-2-метилкрезолов составляет 8.0–10.5 %. Кроме того, в полученных алкилатах обнаружены *o*-,*n*-дизамещенные изомерные алкилкрезолы. С ростом молекулярного веса спирта выход продуктов диалкилирования увеличивается с 3.8 до 6.5 %.

В условиях каталитического процесса имеет место в незначительном количестве межмолеку-

лярная дегидратация спиртов с образованием простых эфиров и частичный их крекинг.

Таким образом, показаны высокие каталитические свойства Pd, HЦВМ в реакции алкилирования 2-метилфенола нормальными спиртами C₁–C₃. Являясь в основном *o*-алкилирующим контактом (60.0–76.0 %) палладийсодержащий пентасил проявляет достаточную селективность (7.5–21.0 %) и активность в синтезе *n*-алкилгомологов *o*-крезола.

Литература

1. Расулов Ч.Л., Агамалиев З.З., Гасанов Г.Д. Синтез алкилфенолов и применение их в реакциях аминотетирования. – Баку: Муаллим, 2021. – 197 с.
2. Haymond D., Cresols E. Xylenols and other alkylphenols // J. Chemical insight and forecasting. – 2012. – №2. – Рр.17-21.
3. Ахметкаримова Ж.С., Байкенов М.И., Мейрамов М.Г., Ма Ф.Ю. Изомеризация фенолов фракции каменноугольной смолы // Химия твердого топлива. – 2014. – №3. – С.65-70.
4. Агаев А.А., Гаджиева Х.А., Мурадов М.М., Назарова М.К. Каталитическое алкилирование 2-метилфенола пропанолами // Anali d' Italia Scientific Journal of Italy. – 2020. – №11-1. – Рр.9-11.

References

1. Rasulov Ch.L., Agamaliyev Z.Z., Gasanov G.D. *Sintez alkilfenolov i primeneniye ikh v reaktsiyakh aminometilirovaniya* [Synthesis of alkylphenols and their use in aminomethylation reactions]. Baku, Muallim Publ., 2021, 197 p.
2. Haymond D., Cresols E. [Xylenols and other alkylphenols]. *J. Chemical insight and forecasting*, 2012, no.2, pp.17-21.
3. Akhmetkarimova Z.S., Baikenov M.I., Meiramov M.G., Ma F.Y. [Isomerization of phenols from a coal tar fraction]. *Solid Fuel Chemistry*, 2014, vol.48, no.3, pp.208-213.
4. Agayev A.A., Gadzhiyeva K.H.A., Muradov M.M., Nazarova M.K. Kataliticheskoye alkilirovaniye 2-metilfenola propanolami [Catalytic alkylation of 2-methylphenol with propanols]. *Anali d' Italia Scientific Journal of Italy*, 2020, no.11-1, pp.9-11.

З. С. Кинзябаева (к.х.н., с.н.с.), З. Н. Фазлетдинова (м.н.с.), Д. С. Сабиров (д.х.н., доц, гл.н.с.)

МОРФОЛИНОВЫЙ АДДУКТ ФУЛЛЕРЕНА C₇₀: СОНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И МЕХАНИЗМ

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, лаборатория химии высоких энергий и катализа
450075, г. Уфа, пр. Октября, д. 141; e-mail: zefa5@rambler.ru

Z. S. Kinzyabayeva, Z. N. Fazletdinova, D. Sh. Sabirov

MORPHOLINE ADDUCT OF FULLERENE C₇₀: SONOCHEMICAL SYNTHESIS AND MECHANISM

*Institute of Petrochemistry and Catalysis
of the Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences
141, Prospekt Oktyabrya Str., 450075, Ufa, Russia; e-mail: zefa5@rambler.ru*

Впервые получен моноаддукт фуллерена C₇₀ с конденсированным морфолиновым фрагментом в реакции с 2-аминоэтанолом на воздухе в среде толуол/ДМФА при комнатной температуре под действием ультразвука. На основании данных ЯМР ¹H, ¹³C и УФ-спектроскопии установлено, что морфолиновое производное C₇₀ является 1,2-изомером. Методом ЭПР зафиксирован интермедиат реакции - анион-радикал C₇₀•⁻ (g = 2.0021 и ΔH = 2.6 G), который получен в результате перехода электрона от 2-аминоэтанола на каркас C₇₀.

Ключевые слова: 2-аминоэтанол; анион-радикал фуллерена C₇₀; морфолины; сонохимия; ультразвук; фуллерен C₇₀; ЭПР.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки FRMS-2022-0077.

В последние годы в синтетической органической химии все больше находит применение ультразвуковая активация химических процессов, которая соответствует принципам «зеленой» химии¹. Ультразвуковое облучение является важным инструментом в органическом синтезе, благодаря ряду его преимуществ, а именно: сокращению времени реакции, высоким выходам, низким затратам и мягким условиям. Сонохимические эффекты обычно возникают из-за акустической кавитации, которая генерирует достаточно кинетической энергии, чтобы довести реакции до завершения, и высвобождает короткоживущие, высокоэнергетические интермедиаты (ионы, радикалы, ион-радикалы и др.) в раствор после имплозивного коллапса пузырьков. Применение ультра-

For the first time, a monoadduct of fullerene C₇₀ with a condensed morpholine fragment was obtained in reaction with 2-aminoethanol in air in toluene/DMFA medium at room temperature under the action of ultrasound. Based on ¹H, ¹³C NMR and UV spectroscopy data, it was found that the morpholine derivative of C₇₀ is a 1,2-isomer. The reaction intermediate, the anion radical C₇₀•⁻ (g = 2.0021 and ΔH = 2.6 G), which was obtained as a result of the electron transition from 2-aminoethanol to the C₇₀ framework, was recorded by the EPR method.

Key words: 2-aminoethanol; EPR; fullerene C₇₀; morpholines; radical anion fullerene C₇₀; sonochemistry; ultrasound.

The work was carried out within the framework of the state task of the Ministry of Education and Science FRMS-2022-0077.

звука в синтетической химии фуллерена C₇₀ позволило получить целый ряд экзоэдральных производных: эпокисы², азиридинофуллерены^{3, 4}, бромиды⁵, 1,4-диоксан⁶, 1,4-оксатиан⁷. Фуллерен C₇₀ является вторым после фуллерена C₆₀ по распространенности в семействе фуллеренов, состоит из 12 пентагонов, 25 гексагонов и имеет эллипсоидальную форму. Из-за более низкой симметрии и различий в реакционной способности между различными двойными связями, химия C₇₀ сложнее, чем химия C₆₀. Молекула C₇₀ содержит 5 неэквивалентных атомов углерода и 8 неэквивалентных типов связей (4 из них представляют собой продукты присоединения группы по [5,6]-связи и 4 – по [6,6]-связи)⁸; в связи с этим одной из основных трудностей, связанной с химией фуллерена C₇₀ – выделение одного чистого региоизомера.

Дата поступления 03.05.23

В реакциях [2+4]-циклоприсоединения с участием фуллерена C_{70} присоединение аддендов происходит по [6,6]-связи^{6,7,9-13}, что подтверждено теоретическими расчетами¹⁴. Продуктами реакции являются смесь трех или двух изомеров ($C(1)-C(2)$, $C(5)-C(6)$ и $C(7)-C(21)$), в единичных случаях реакции протекают с образованием только одного изомера: $C(1)-C(2)$ ¹¹⁻¹³ или $C(5)-C(6)$ ^{6,7}. Поэтому одной из важных задач синтетической химии фуллерена C_{70} является поиск новых подходов к регио-селективной функционализации его каркаса.

Ранее нам удалось с использованием ультразвука селективно получить 5,6-изомер диоксанового моноаддукта фуллерена C_{70} в реакции с 1,2-диолами в присутствии неорганических оснований^{6,15,16}. Попытки реализовать реакции [2+4]-циклоприсоединения C_{70} с другим классом бифункциональных соединений – диаминами разного строения с получением конденсированных пиперазинсодержащих соединений фуллерена (формирование двух связей $C_{\text{фуллерен}}-N$) не увенчались успехом¹⁷. Реакции фуллерена C_{70} с циклическими и ациклическими диаминами проходили со 100%-ной конверсией, однако полученные продукты идентифицировать не удалось из-за их нестабильности¹⁷. В продолжение этих исследований в данной работе в сонохимическую реакцию с фуллереном C_{70} было вовлечено бифункциональное соединение со смешанными функциональными группами – 2-аминоэтанол.

Облучение ультразвуком (22 кГц, 20 Вт) смеси раствора C_{70} в толуоле, 2-аминоэтанола **1** (при мольном соотношении C_{70} :**1**=1:4) и ДМФА (объемное соотношение толуол:ДМФА = 5:1) при комнатной температуре на воздухе в течение 1.5 ч приводит к получению морфолинового аддукта C_{70} **2** с выходом 57 % (схема 1).

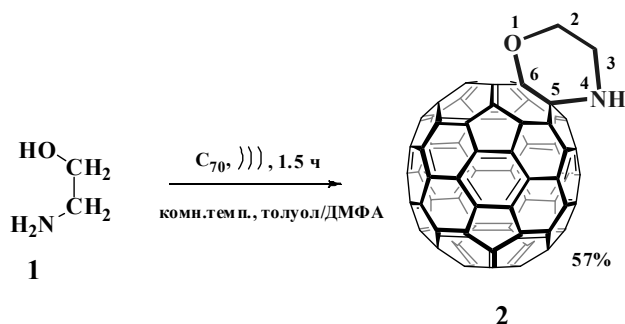


Схема 1. Синтез C_{70} -морфолина в реакции фуллерена с 2-аминоэтанолом под действием ультразвука

На ВЭЖХ-хроматограммах растворов после окончания реакции присутствовали пики аддукта **2** ($t_{\text{уд.}}$ 9.7 мин) и непрореагировавшего C_{70} ($t_{\text{уд.}}$ 10.8 мин). При уменьшении соотношения исходных реагентов C_{70} :**1** = 1:1 резко (до 32%) снижается выход целевого продукта. Изменение соотно-

шения исходных реагентов в сторону увеличения содержания **1** по отношению к фуллерену C_{70} приводит к снижению селективности – присоединению дополнительных молекул **1** к молекуле C_{70} . Проведение реакции в атмосфере аргона не приводит к значительному изменению выхода **2** (58%), что указывает на то, что O_2 не оказывает решающую роль на ход реакции. При температуре ниже комнатной (например 10 °С) выход продукта не превышает 57%. При увеличении температуры реакции до 40–50 °С, в отсутствие ДМФА, без воздействия ультразвука продукт **2** не образуется. Использование *o*-ДХБ вместо толуола не привело к снижению выхода **2**. Замена ДМФА на ДМСО и CH_3CN в качестве соразтворителей привела к худшим результатам. Увеличение времени ультразвукового излучения до 3 ч приводит к снижению селективности реакции. Проведение реакции при ультразвуковом облучении в течение 1 ч дает 46% **2**.

Структура **2** подтверждена ЯМР ^1H и ^{13}C , УФ-, ИК-спектроскопией. Состав соединения **2** определен из масс-спектров высокого разрешения, который содержит пик молекулярного иона с m/z 899.0369 [$M=C_{70}(HNCH_2CH_2O)^+$]. Да. Морфолиновый фрагмент аддукта **2** проявляется в спектре ЯМР ^1H четырьмя мультиплетными сигналами метиленовых протонов: сигналы при $\delta_H \sim 3.6$ (ax - ^3CH), ~ 3.9 (ax - ^2CH) м.д. соответствуют аксиальному положению, сигналы при $\delta_H \sim 4.1$ (eq - ^2CH), ~ 4.2 (eq - ^3CH) м.д. – экваториальному. Спектр ЯМР ^{13}C содержит сигналы метиленовых групп при ^{13}C 64.5, ^{13}C 50.4 м.д.; sp^3 -гибридизованные атомы углерода фуллереновой сферы резонируют при ^{13}C ~ 84.7 и ^{13}C ~ 68.2 м.д. В области δ 130–165 м.д. зарегистрированы сигналы sp^2 -гибридизованных атомов фуллереновой сферы. Анализ двумерных спектров НМВС (рис. 1.) показывает, что сигнал при $\delta_H \sim 3.9$ м.д. (ax - ^2CH-O) коррелирует с атомом углерода ^{13}C (δ 64.5 м.д.), sp^3 -гибридизованным атомом углерода фуллереновой сферы (δ ~ 84.7 м.д.) и sp^2 -гибридизованным атомом фуллереновой сферы при δ ~ 152 м.д.

ИК спектр **2** содержит колебания фуллеренового каркаса при 532, 572, 639, 669, 795 cm^{-1} , колебания CH_2 групп при 2852–2956 cm^{-1} (валентные) и 1427 cm^{-1} (деформационные), валентные колебания связи C–O при 1024, 1076 и 1259 cm^{-1} . Связь N–H поглощает при 727 cm^{-1} (деформационные колебания), а также регистрируется как очень слабый и уширенный сигнал при ~ 3400 cm^{-1} (валентные колебания).

УФ-видимый спектр соединения **2** содержит максимумы при 396, 457 и 540 нм. Максимум 396 нм указывает на присоединение адденда к $C(1)-C(2)$ -связи (av -связь согласно тривиальным обозначениям¹⁸) и согласуется с литературными данными^{9, 13, 19}.

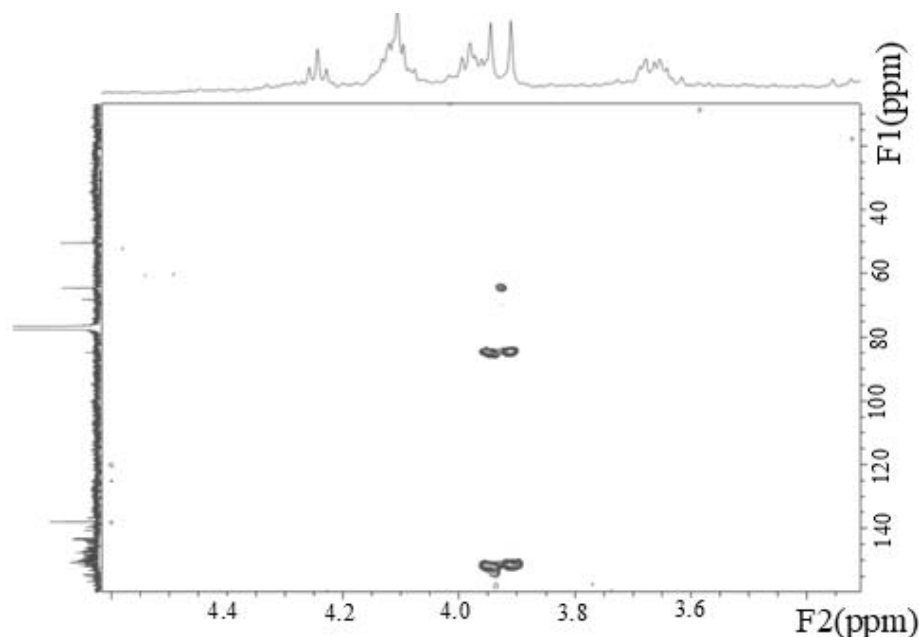


Рис. 1. Спектр НМВС соединения 2

Для экспериментального изучения элементарной реакции переноса электрона мы воспользовались методом ЭПР. Спектр ЭПР раствора (ДМФА:толуол=1:1) в первые секунды реакции при 77 К в инертной атмосфере содержит синглетный сигнал с $g = 2.0021$ и $\Delta H = 2.6G$, который относится к анион-радикалу $C_{70}^{\bullet-}$ и коррелирует с литературными данными^{20–26}. Зарегистрированный сигнал ЭПР стабилен только при 77К, при комнатной температуре он не регистрируется.

Таким образом, нами разработан новый метод сонохимического синтеза ранее неизвестного моноаддукта фуллерена C_{70} с конденсированным морфолиновым фрагментом на основе реакции фуллерена с 2-аминоэтанолом с выходом 57%. Это первый пример селективного получения единственного 1,2-изомера морфолинсодержащего аддукта C_{70} с применением ультразвука. Факт переноса электрона зафиксирован методом ЭПР, спектр которого содержит синглетный сигнал анион-радикала $C_{70}^{\bullet-}$ ($g = 2.0021$ и $H = 2.6G$).

Экспериментальная часть

В работе использовали C_{70} (97%), полученный в дуговом разряде между графитовыми электродами (ООО «НеоТехПродукт», Санкт-Петербург), 2-аминоэтанол **1** (99%), толуол, ацетонитрил, ДМФА, ДМСО марки «хч» фирмы «АО Реахим Лтд.» использовали без очистки.

Ультразвуковые колебания создавались ультразвуковым диспергатором УЗДН-2Т с фиксированной рабочей частотой 22 кГц (мощность 20 Вт, амплитуда 20 мкм). Генератор имеет пьезоэлектрический преобразователь с титановым вол-

новодом (диаметр облучающей поверхности 12 мм), который погружался в раствор на глубину 2 см. Реакции проводились в стеклянном реакторе (100×35 мм) с термостатируемой рубашкой для поддержания постоянной температуры.

Продукты реакции анализировали с использованием ВЭЖХ-хроматографа Altex (модель 330, США) с УФ-детектором ($\lambda_{\text{макс}} = 340 \text{ нм}$), колонкой Buckyrep Waters 4.6×250 мм при 30 °С (подвижная фаза – толуол, скорость потока – 1.0 мл/мин). Смесь разделяли на металлической препаративной колонке Cosmosil Buckyrep Waters (10×250 мм) при -20 °С (элюент – толуол; скорость потока – 3.0 мл/мин). УФ-видимые спектры регистрировали в $CHCl_3$ ($l = 1$ или 0.1 см) на спектрометре Perkin Elmer Lambda 750. ИК спектры записывали в пленке $CHCl_3$ на спектрометре Vertex 70V (Bruker). Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали с использованием спектрометра Bruker Avance-400 (с рабочими частотами 400.13 МГц для ^1H и 100.62 МГц для ^{13}C ; $CDCl_3 + CS_2$ (3:1) использовали в качестве растворителя и Me_4Si в качестве внутреннего стандарта). Масс-спектры получены на tandemном жидкостно-газовом квадрупольно-тандемном масс-спектрометре высокого разрешения BRUKER MaXis (Германия). Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре Bruker EMX plus 10/12 с X-диапазоном (9.45 ГГц) при 77 К (диаметр кварцевой ампулы 4 мм).

К 10 мл раствора C_{70} (30 мг, 0.036 ммоль) в толуоле добавляли 0.14 ммоль аминспирта в 2 мл ДМФА. Приготовленную смесь помещали в реактор с охлаждающей рубашкой и обрабатывали ультразвуком (22 кГц, 20 Вт) на воздухе при температуре окружающей среды в течение 1.5 ч. Ис-

ходные бордовые растворы стали темно-коричневыми. Растворы пропускали через колонку, заполненную небольшим слоем силикагеля (~4 см). Продукт реакции очищали методом препаративной ВЭЖХ. После удаления растворителя в вакууме был получен темно-коричневый порошкообразный продукт.

1,2-(морфолино)-1,2-дигидро-(C₇₀-D_{5h(6)}) 5,6] фуллерен 2.

Темно-коричневое твердое вещество, 18 мг, выход 57%; $T_{пл.} > 300$ °C; ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃+CS₂): δ 2.02 (с, 1H, NH), 3.59-3.73 (м, *ax*-¹H, CH₂-O), 3.88-4.02 (м, *eq*-¹H, CH₂-O), 4.04-4.16 (м, *ax*-¹H, CH₂-N), 4.2-4.27 (м, *eq*-¹H, CH₂-N). ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃+CS₂): δ 50.40, 64.50, 68.20 (sp³-C of C₇₀), 84.70 (sp³-C of C₇₀), 130.86,

131.30, 131.37, 131.81, 131.94, 132.09, 132.54, 133.29, 133.43, 133.77, 136.67, 137.87, 139.53, 140.64, 143.11, 143.44, 143.8497, 144.31, 144.68, 145.90, 146.25, 146.96, 147.23, 147.54, 148.08, 148.49, 148.61, 148.94, 149.13, 149.27, 149.72, 149.88, 150.04, 150.11, 150.62, 150.70, 150.97, 151.35, 151.52, 151.89, 154.44, 154.83, 156.62, 162.54, 164.94; УФ-спектр (CHCl₃), (нм): 396, 457, 540; ИК (тонкая пленка, см⁻¹): 532, 572, 639, 669, 727, 795, 1024, 1076, 1259, 1427, 2852-2956, 3400; Масс-спектр m/z [M]⁺ расч. для C₇₂H₅NO 899.0366; найдено 899.0369.

Структурные исследования соединений выполнены в ЦКП «Агидель» Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН. Спектры ЭПР регистрировали на приборе ЦКП «Спектр» (ИФМК УФИЦ РАН).

Литература

1. Luche J.-L. Synthetic Organic Sonochemistry. – New York: Plenum Press, 1998. – 431 p.
2. Ko W.B., Baek K.N. The oxidation of fullerene [C₇₀] with various oxidants by ultrasonication // Ultrasonics. – 2002. – V.39. – Pp.729-733.
3. Yoon S., Hwang S.H., Ko W.B. Ultrasoundassisted Cycloadditions of [70] fullerene with various 2-azidoethyl per-O-acetyl glycosides // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2009. – V.17. – Pp.496-506.
4. Yoon S., Hwang S.H., Hong S.K., Lee J.H., Ko W.B. Sonochemical Synthesis of Closed [5,6]-bridged Aziridino[70]fullerene Derivative and Selfassembled Multilayer Films // Carbon Letters. – 2009. – V.10. – Pp.325-328.
5. Cataldo F., Ursini O., Ragni P. Ultrasoundassisted Bromination. Part 1: Bromination of C₆₀ and C₇₀ // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. – 2013. – V.21. – Pp.346-356.
6. Кинзябаева З.С., Шарипов Г.Л. Сонохимический синтез 5,6-дигидро[C₇₀-D_{5h(6)}][5,6](1,4-диоксано)-фуллерена в реакции фуллерена с α-диолами // ЖОрХ. – 2018. – Т.54. – С.1102-1104.
7. Kinzyabaeva Z.S., Sharipov G.L., Sabirov D. Sh. The first steps toward C₇₀ cycloadducts with a sulfur-fullerene bond: a selective sonochemical synthesis of single C₇₀-1,4-oxathiane // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2021. – V.29. – Pp.137-143.
8. Thilgen C., Diederich F. Structural aspects of fullerene chemistry – A journey through fullerene chirality // Chem Rev. – 2006. – V.106. – Pp.5049-5135.
9. Herrmann A., Diederich F., Thilgen C., Meer H. U., Muller W. H. Chemistry of the higher fullerenes: preparative isolation of C₇₆ by HPLC and synthesis, separation, and characterization of Diels-Alder monoadducts of C₇₀ and C₇₆ // Helv. Chim. Acta. – 1994. – V.77. – Pp.1689-1706.
10. Seiler P., Herrmann A., Diederich F. The X-Ray Crystal Structures of a 1,9- and a 7,8-Diels-Alder monoadduct of C₇₀ // Helv. Chim. Acta. – 1995. – V.78. – Pp.344-354.
11. Meidine M.F., Avent A.G., Daawish A.D., Kroto H.W., Ohashi O., Taylor R., Walton D. R. M. Pentamethylcyclopentadiene adducts of [60]- and

References

1. Luche J.-L. [Synthetic Organic Sonochemistry]. New York, Plenum Press, 1998, 431 p.
2. Ko W.B., Baek K.N. [The oxidation of fullerene [C₇₀] with various oxidants by ultrasonication]. *Ultrasonics*, 2002, vol.39, pp.729-733.
3. Yoon S., Hwang S.H., Ko W.B. [Ultrasoundassisted Cycloadditions of [70] fullerene with various 2-azidoethyl per-O-acetyl glycosides]. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2009, vol.17, pp.496-506.
4. Yoon S., Hwang S.H., Hong S.K., Lee J.H., Ko W.B. [Sonochemical Synthesis of Closed [5,6]-bridged Aziridino[70]fullerene Derivative and Selfassembled Multilayer Films]. *Carbon Letters*, 2009, vol.10, pp.325-328.
5. Cataldo F., Ursini O., Ragni P. Ultrasoundassisted Bromination. Part 1: Bromination of C₆₀ and C₇₀ // *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, 2013, vol.21. - pp.346-356.
6. Kinzyabaeva Z.S., Sharipov G.L. [Sonochemical Synthesis of 5,6-Dihydro[C₇₀-D_{5h(6)}][5,6](1,4-dioxano)fullerene by Reaction of Fullerene with α-Diols]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2018, vol.54, pp.1112-1115].
7. Kinzyabaeva Z.S., Sharipov G.L., Sabirov D. Sh. [The first steps toward C₇₀ cycloadducts with a sulfur-fullerene bond: a selective sonochemical synthesis of single C₇₀-1,4-oxathiane]. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2021, vol.29, pp.137-143.
8. Thilgen C., Diederich F. [Structural aspects of fullerene chemistry – A journey through fullerene chirality]. *Chem Rev.*, 2006, vol.106, pp.5049-5135.
9. Herrmann A., Diederich F., Thilgen C., Meer H. U., Muller W. H. [Chemistry of the higher fullerenes: preparative isolation of C₇₆ by HPLC and synthesis, separation, and characterization of Diels-Alder monoadducts of C₇₀ and C₇₆]. *Helv. Chim. Acta*, 1994, vol.77, pp.1689-1706.
10. Seiler P., Herrmann A., Diederich F. [The X-Ray Crystal Structures of a 1,9- and a 7,8-Diels-Alder monoadduct of C₇₀]. *Helv. Chim. Acta*, 1995, vol.78, pp.344-354.
11. Meidine M.F., Avent A.G., Daawish A.D., Kroto H.W., Ohashi O., Taylor R., Walton D. R. M. Pentamethylcyclopentadiene adducts of [60]- and [70]- fullerene]. *J. Chem. Soc. Perkin Trans*, 1994, vol.2, pp.1189-1193.

- [70]- fullerene // J. Chem. Soc. Perkin Trans.– 1994.– V.2.– Pp.1189-1193.
12. Weng Q.H., He Q., Sun D., Huang H.Y., Xie S.Y., Lu X., Huang R.B., Zheng L.S. Separation and Characterization of $C_{70}(C_{14}H_{10})$ and $C_{70}(C_5H_6)$ from an Acetylene-Benzene-Oxygen Flame // J. Phys. Chem.– 2011.– V.115.– Pp.11016-11022.
 13. Shirai H., Tajima T., Kubo K., Nishiham T., Miyake H., Takaguchi Y. Synthesis and Crystal Structure of a [70] Fullerene-Pentacene Monoadduct // Bulletin of the Chemical Society of Japan.– 2016.– V.89.– Pp.437-443.
 14. Rodrigues D.J.L., Santos L.M.N.B.F., Melo A., Lima C.F.R.A.C. Theoretical Study on the Diels-Alder Reaction of Fullerenes: Analysis of Isomerism, Aromaticity, and Solvation // Organic.– 2022.– V.3.– Pp.364-379.
 15. Sabirov D.Sh., Garipova R.R., Kinzyabaeva Z.S. Fullerene-1,4-dioxane adducts: a DFT study of the structural features and molecular properties // Fullerene Nanotube Carbon Nanostruct.– 2020.– V.28.– Pp.154-159.
 16. Kinzyabaeva Z.S., Sharipov G.L. Синтез диоксанового производного C_{70} в гетерогенной реакции фуллере-на с этиленгликолем под действием ультразвука // Известия УНЦ РАН.– 2017.– V.4.– Pp. 46-50.
 17. Kinzyabaeva Z.S., Dmitriev A.M., Sabirov D.Sh. A sonochemical synthesis of the piperazine-containing adducts of the C_{60} fullerene // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures.– 2022.– V.29.– Pp.601-607.
 18. Thilgen C., Diederich F. The Higher Fullerenes: Covalent Chemistry and Chirality Topics in Current Chemistry.– 1999.– V.199.– Pp.135-171.
 19. Henderson C.C., Rohfing C.M., Gillen K.T., Cahil.P. Synthesis, Isolation, and Equilibration of 1,9- and 7,8- $C_{70}H_2$ // Science.– 1994.– V.264.– Pp.397-399.
 20. Dubois D., Kadish K.M., Flanagan S., Haufler R.E., Chibante L.P.F., Wilson L.J. Spectroelectrochemical study of the C_{60} and C_{70} fullerenes and their mono-, di-, tri- and tetraanions // J. Am. Chem. Soc.– 1991.– V.113.– Pp.4364-4366.
 21. Lobach A.S., Goldshleger N.F., Kaplunov M.G., Kulikov A.V. Near-IR and ESR studies of the radical anions of C_{60} and C_{70} in the system fullerene-primary amine // Chem. Phys. Lett.– 1995.– Pp.22-28.
 22. Lobach A.S., Goldshleger N.F., Kaplunov M.G., Kulikov A.V. Reduction of C_{60} and C_{70} by primary amines: Optical and ESR studie // Russ. Chem. Bull.– 1996.– V.45.– Pp.93-98.
 23. Baumgarten M., Gherghel. L. Electronic properties of charged fullerenes characterized by EPR and Vis-NIR spectroscopy // Appl. Magn. Reson.– 1996.– V.11.– Pp.171-182.
 24. Konarev D.V., Troyanov S.I., Otsuka A., Yamochi H., Saito G., Lyubovskaya L.N. Charge transfer complexes of fullerenes containing C_{60} and C_{70} -radical anions with paramagnetic $Co(II)(dppe)_2Cl^*$ cations (dppe: 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane) // Dalton Trans.– 2016.– V.45.– Pp.6548-6554.
 25. Friedrich J., Schweitzer P., Dinse K.-P., Rapta P., Stasko A. EPR study of radical anions of C_{60} and C_{70} // Appl. Magn. Reson.– 1994.– V.7.– Pp.415-425.
 26. Brezova V., Dvoranova D., Rapta P., Stasko A. Photo-induced electron transfer between C_{70} fullerene and 3,3',5,5'-tetramethylbenzidine studied by electron paramagnetic resonance // Spectrochim.Acta Part A.– 2000.– V.56.– Pp.2729-2739.
 12. Weng Q.H., He Q., Sun D., Huang H.Y., Xie S.Y., Lu X., Huang R.B., Zheng L.S. [Separation and Characterization of $C_{70}(C_{14}H_{10})$ and $C_{70}(C_5H_6)$ from an Acetylene-Benzene-Oxygen Flame]. *J. Phys. Chem.*, 2011, vol.115, pp.11016-11022.
 13. Shirai H., Tajima T., Kubo K., Nishiham T., Miyake H., Takaguchi Y. [Synthesis and Crystal Structure of a [70] Fullerene-Pentacene Monoadduct]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2016, vol.89, pp.437-443.
 14. Rodrigues D.J.L., Santos L.M.N.B.F., Melo A., Lima C.F.R.A.C. [Theoretical Study on the Diels-Alder Reaction of Fullerenes: Analysis of Isomerism, Aromaticity, and Solvation]. *Organic*, 2022, vol.3, pp.364-379.
 15. Sabirov D.Sh., Garipova R.R., Kinzyabaeva Z.S. [Fullerene-1,4-dioxane adducts: a DFT study of the structural features and molecular properties]. *Fullerene Nanotube Carbon Nanostruct*, 2020, vol.28, pp.154-159.
 16. Kinzyabaeva Z.S., Sharipov G.L. *Sintez dioksanovogo proizvodnogo S_{70} v geterogennoy reaktsii fullarena s etilenglikolem pod deystviyem ul'trazvuka* [Synthesis of dioxane derivative C_{70} in a heterogeneous reaction of fullerene with ethylene glycol under the influence of ultrasound]. *Izvestiya UNTS RAN* [Proceedings of the Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2017, vol.4, pp.46-50.
 17. Kinzyabaeva Z.S., Dmitriev A.M., Sabirov D.Sh. [A sonochemical synthesis of the piperazine-containing adducts of the C_{60} fullerene]. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2022, vol.29, pp.601-607.
 18. Thilgen C., Diederich F. The Higher Fullerenes: Covalent Chemistry and Chirality Topics in Current Chemistry, 1999, vol.199, pp.135-171.
 19. Henderson C.C., Rohfing C.M., Gillen K.T., Cahil.P. Synthesis, Isolation, and Equilibration of 1,9- and 7,8- $C_{70}H_2$ // *Science*, 1994, vol.264, pp.397-399.
 20. Dubois D., Kadish K.M., Flanagan S., Haufler R.E., Chibante L.P.F., Wilson L.J. [Spectroelectrochemical study of the C_{60} and C_{70} fullerenes and their mono-, di-, tri- and tetraanions]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, vol.113, pp.4364-4366.
 21. Lobach A.S., Goldshleger N.F., Kaplunov M.G., Kulikov A.V. [Near-IR and ESR studies of the radical anions of C_{60} and C_{70} in the system fullerene-primary amine]. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, pp.22-28.
 22. Lobach A.S., Goldshleger N.F., Kaplunov M.G., Kulikov A.V. [Reduction of C_{60} and C_{70} by primary amines: Optical and ESR studie]. *Russ. Chem. Bull.*, 1996, vol.45, pp.93-98.
 23. Baumgarten M., Gherghel. L. [Electronic properties of charged fullerenes characterized by EPR and Vis-NIR spectroscopy]. *Appl. Magn. Reson.*, 1996, vol.11, pp.171-182.
 24. Konarev D.V., Troyanov S.I., Otsuka A., Yamochi H., Saito G., Lyubovskaya L.N. [Charge transfer complexes of fullerenes containing C_{60} and C_{70} -radical anions with paramagnetic $Co(II)(dppe)_2Cl^*$ cations (dppe: 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane)]. *Dalton Trans.*, 2016, vol.45, pp.6548-6554.
 25. Friedrich J., Schweitzer P., Dinse K.-P., Rapta P., Stasko A. [EPR study of radical anions of C_{60} and C_{70}]. *Appl. Magn. Reson.*, 1994, vol.7, pp.415-425.
 26. Brezova V., Dvoranova D., Rapta P., Stasko A. [Photoinduced electron transfer between C_{70} fullerene and 3,3',5,5'-tetramethylbenzidine studied by electron paramagnetic resonance]. *Spectrochim. Acta Part A*, 2000, vol.56, pp.2729-2739.

М. Г. Игнатишина (асп.), Ю. С. Блохина (асп.), В. О. Климова (студ.),
Р. Н. Шахмаев (к.х.н., доц.), В. В. Зорин (чл.-корр. АН РБ, д.х.н., проф., зав. каф.)

СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ (2E)-2,3-ДИФЕНИЛПРОП-2-ЕНАЛЯ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра биохимии и технологии микробиологических производств
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: biochem@rusoil.net

M. G. Ignatishina, Yu. S. Blokhina, V. O. Klimova, R. N. Shakhmaev, V. V. Zorin

STEREOSELECTIVE SYNTHESIS OF (2E)-2,3-DIPHENYLPROP-2-ENAL

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: biochem@rusoil.net

На основе реакции Pd-катализируемого кросс-сочетания (2Z)-2-бром-3-фенилпроп-2-енала с фенилбороновой кислотой осуществлен стереоселективный синтез (2E)-2,3-дифенилпроп-2-енала. Исходный (2Z)-2-бром-3-фенилпроп-2-еналь получен бромированием/дегидробромированием доступного коричневого альдегида под действием молекулярного брома и триэтиламина. Его кросс-сочетание с фенилбороновой кислотой в присутствии каталитической системы $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{P}(\text{o-tol})_3$ и K_2CO_3 в качестве основания в толуоле при 80 °C дает целевой (2E)-2,3-дифенилпроп-2-еналь с высоким выходом (87%) и стереоселективностью 99%.

Ключевые слова: (2E)-2,3-дифенилпроп-2-еналь; α -замещенные α,β -ненасыщенные альдегиды; кросс-сочетание; реакция Сузуки.

A stereoselective synthesis of (2E)-2,3-diphenylprop-2-enal was carried out based on the Pd-catalyzed cross-coupling of (2Z)-2-bromo-3-phenylprop-2-enal with phenylboronic acid. The starting (2Z)-2-bromo-3-phenylprop-2-enal was obtained by bromination/dehydrobromination of available cinnamaldehyde with molecular bromine and triethylamine. Its cross-coupling with phenylboronic acid in the presence of the $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{P}(\text{o-tol})_3$ catalytic system and K_2CO_3 as a base in toluene at 80 °C gives the desired (2E)-2,3-diphenylprop-2-enal with high yield (87%) and 99% stereoselectivity.

Key words: cross-coupling; (2E)-2,3-diphenylprop-2-enal; α -substituted α,β -unsaturated aldehydes; Suzuki reaction.

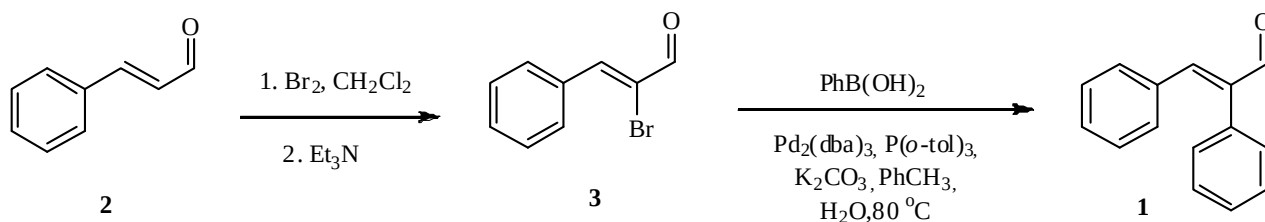
α -Замещенные α,β -ненасыщенные альдегиды часто являются метаболитами растений, обладают разнообразной биологической активностью и широко используются как привлекательные строительные блоки в синтезе лекарственных субстанций, агрохимикатов и других практически значимых соединений^{1–5}. Для стереоселективного получения этих высоко реакционноспособных ненасыщенных альдегидов весьма перспективными являются реакции кросс-сочетания винилгалогенидов с металлоорганическими соединениями^{6–11} и алкинами (реакция Соногашира)^{12–15}.

Нами исследована возможность стереонаправленного синтеза (2E)-2,3-дифенилпроп-2-енала (**1**) – перспективного предшественника в синтезе ацилоинов, инденаминов и циклопропенонов^{16–18}. Бромирование /дегидробромирование доступно

го коричневого альдегида (**2**) под действием молекулярного брома и триэтиламина дает смесь (E)- и (Z)-изомеров 2-бром-3-фенилпроп-2-енала (по данным ЯМР и ХМС). Быстрая изомеризация при комнатной температуре приводит к образованию термодинамически более устойчивого (Z)-изомера (**3**) с высокой стереохимической чистотой¹⁹. Кросс-сочетание последнего с фенилбороновой кислотой (реакция Сузуки) в присутствии каталитической системы $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{P}(\text{o-tol})_3$ и K_2CO_3 в качестве основания в толуоле при 80 °C дает целевой (2E)-2,3-дифенилпроп-2-еналь (**1**) с 87% выходом (схема).

Реакция протекает с высокой стереоселективностью, изомерная чистота альдегида **1** превышает 99%. Структура полученных соединений подтверждена данными ЯМР-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии и высокоэффективного ГЖХ-анализа.

Дата поступления 06.03.23



Схема

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны в CDCl_3 на приборе AV-500 [500.13 (^1H) и 125.76 (^{13}C) МГц]. Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^1H измеряли относительно ТМС, в спектрах ЯМР ^{13}C относительно сигнала растворителя (δ_{C} 77.00 м.д.). Хромато-масс-спектральный анализ проводили на приборе GCMS-QP2010S Shimadzu (электронная ионизация при 70 эВ, диапазон детектируемых масс 33–500 Да). Использовали капиллярную колонку HP-1MS (30 м $\times$ 0.25 мм $\times$ 0.25 мкм), температура испарителя 300 °С, температура ионизационной камеры 200 °С. Анализ проводили в режиме программирования температуры от 50 до 300 °С со скоростью 10 °С/мин, затем при 300 °С в течение 15 мин, газ-носитель – гелий (1.1 мл/мин).

(2Z)-2-бром-3-фенилпроп-2-еналь (3). К раствору 1.0 г (7.56 ммоль) коричневого альдегида (2) в 10 мл дихлорметана при 0 °С медленно по каплям добавляли 1.55 г (9.7 ммоль) Br_2 и перемешивали в течение 15 мин. Затем к реакционной смеси добавляли 1.31 г (12.9 ммоль) триэтиламина и перемешивали 30 мин при комнатной температуре. Реакционную смесь промывали раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, сушили MgSO_4 и концентрировали. Сырой продукт очищали перекристаллизацией в гексане. Выход 1.30 г (81%), светло-желтые кристаллы. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.46–7.52 м (3H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 7.90 с (1H, C^3H), 7.99–8.02 м (2H,

$\text{CH}_{\text{аром.}}$), 9.34 с (1H, C^1H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 124.23 (C^2), 128.76 (2 $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 130.94 (2 $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 131.59 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$), 132.89 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 149.20 (C^3), 187.06 (C^1). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 212(26) и 210(26) $[\text{M}]^+$, 211(43), 209(45), 131(28), 103(100), 102(72), 78(41), 77(75), 76(29), 51(49), 50(28).

(2E)-2,3-дифенилпроп-2-еналь (1). К смеси 0.05 г (0.24 ммоль) винилбромиды 3, 2.5 мг (2.4 мкмоль, 1 мол.%, 2 мол.% Pd) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$, добавляли фенолбороновую кислоту (0.47 ммоль), 1.4 мг (4.7 мкмоль, 2% мол.) $\text{P}(o\text{-tol})_3$, 0.016 мл (0.9 ммоль) H_2O и 15 мг (1.1 ммоль) K_2CO_3 в 2 мл толуола. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при 80 °С в атмосфере аргона, обрабатывали водой (3 мл) и гексаном (3 мл). Органический слой отделяли, водный слой экстрагировали гексаном (3 $\times$ 2 мл). Объединенные органические фазы промывали насыщенным раствором NH_4Cl , сушили MgSO_4 и концентрировали. Сырой продукт очищали методом колоночной хроматографии (SiO_2 , гексан–этилацетат, 95:5). Выход 43.4 мг (87%), твердое вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.17–7.41 м (11H), 9.76 с (1H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 128.31, 128.50, 128.86, 129.34, 130.22, 130.74, 133.35, 134.03, 141.80, 150.12, 193.88. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 208 (44) $[\text{M}]^+$, 179 (36), 178 (39), 102 (100), 89 (33), 77(36), 76 (38), 51(72), 50(24), 39(33).

Литература

1. Vchislo N.V., Verochkina E.A. Recent advances in total synthesis of alkaloids from α,β -unsaturated aldehydes // *Chemistry Select.*– 2020.– V.5.– Pp.9579-9589.
2. Katritzky A.R., Vakulenko A.V., Akue-Gedu R., Gromova A.V., Witek R., Rogers J.W. Regiospecific preparation of 1,4,5-trisubstituted pyrazoles from 2-(1H-1,2,3-benzotriazol-1-yl)-3-(4-aryl)-2-propenals // *Arkivoc.*– 2007.– Pp.9-21.
3. Игнатишина М.Г., Хлебникова П.С., Закариева Г.Р., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. Стереонаправленный синтез этил (2E,4Z)-6-фенил-4-(фенилметилден)гекс-2-ен-5-иноата // *Баш. хим. ж.*– 2021.– Т.28, №1.– С.5-7.
4. Li W., Li J., Wan Z.-K., Wu J., Massefski W. Preparation of α -haloacrylate derivatives via dimethyl sulfoxide-mediated selective dehydrohalogenation // *Org. Lett.*– 2007.– V.9.– Pp.4607-4610.

References

1. Vchislo N.V., Verochkina E.A. [Recent advances in total synthesis of alkaloids from α,β -unsaturated aldehydes]. *Chemistry Select.*, 2020, vol.5, pp.9579-9589.
2. Katritzky A.R., Vakulenko A.V., Akue-Gedu R., Gromova A.V., Witek R., Rogers J.W. [Regiospecific preparation of 1,4,5-trisubstituted pyrazoles from 2-(1H-1,2,3-benzotriazol-1-yl)-3-(4-aryl)-2-propenals]. *Arkivoc.*, 2007, pp.9-21.
3. Ignatishina M.G., Khlebnikova P.S., Zakariyeva G.R., Shakhmaev R.N., Zorin V.V. *Stereonapravlenyy sintez etil (2E,4Z)-6-fenil-4-(fenilmetiliden)geks-2-yen-5-inoata* [Stereodirected synthesis of ethyl (2E,4Z)-6-phenyl-4-(phenylmethylen)hex-2-ene-5-inoate]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2021, vol.28, no.1, pp.5-7.
4. Li W., Li J., Wan Z.-K., Wu J., Massefski W. [Preparation of α -haloacrylate derivatives via

5. Игнатишина М.Г., Сулейманова А.Р., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. Pd/Cu-катализируемый синтез (2E)-бензилидендец-3-иналя // Баш. хим. ж. – 2019. – Т.26, № 2. – С.9-11.
6. Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions and More / Ed. by de Meijere A., Bräse S., Oestreich M. – N.-Y.: Wiley-VCH, 2014. – 1576 p.
7. Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Akimova D.A., Zorin V.V. Stereoselective Synthesis of Pear Ester // Chem. Nat. Compd. – 2017. – V.53, №6. – Pp.1017-1019.
8. Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В. Fe-катализируемое кросс-сочетание 3-хлорпроп-2-ен-1-иламинов с втор-бутилмагнийбромидом // ЖОХ. – 2014. – Т.84, №8. – С.1394-1396.
9. Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Акимова Д.А., Зорин В.В. Fe-катализируемый синтез метил-(2E,4Z)-дека-2,4-диеноата – компонента половых феромонов гавиры обыкновенного и фасоловой зерновки // ЖОХ. – 2017. – Т.87, №7. – С.1211-1213.
10. Handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis. Ed. E. Negishi. – N.-Y.: Wiley interscience, 2002. – 3424 p.
11. Shakhmaev R.N., Ignatishina M.G., Zorin V.V. Solvent-controlled retention or inversion of configuration in the Suzuki reaction of 2-bromo-1,3-dienes: Stereodivergent synthesis of trisubstituted conjugated alkenes // Tetrahedron. – 2022. – V.126. – P.133011.
12. Chinchilla R., Najera C. The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry // Chem. Rev. – 2007. – V.107. – Pp.874-922.
13. Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Абдуллина Э.А., Зорин В.В. Pd-Cu-катализируемый синтез алк-5-ен-7-ин-2-онов // ЖОХ. – 2018. – Т.88, №10. – С.1711-1713.
14. Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Васильева А.Н., Зорин В.В. Однореакторный синтез N-2,4-ениновых циклических аминов // ЖОХ. – 2019. – Т.89, №3. – С.472-474.
15. Shakhmaev R.N., Ignatishina M.G., Zorin V.V. Stereodivergent synthesis of 2-alkynyl buta-1,3-dienes using Sonogashira coupling with controllable retention or inversion of olefin geometry // Tetrahedron Letters. – 2020. – V.61, №10. – P.151565.
16. Bogar K., Vidal P.H., Leon A.R.A., Backvall J.-E. Chemoenzymatic dynamic kinetic resolution of allylic alcohols: a highly enantioselective route to acyloin acetates // Org. Lett. – 2007. – V. 9, № 17. – Pp. 3401-3404.
17. Fan X., Lv H., Guan Y.-H., Zhu H.-B., Cuia X.-M., Guoa K. Assembly of indenamine derivatives through in situ formed N-sulfonyliminium ion initiated cyclization // Chem. Commun. – 2014. – V.50. – Pp.4119-4122.
18. Matsuda T., Sakurai Y. Palladium-catalyzed ring-opening alkynylation of cyclopropenones // Eur. J. Org. Chem. – 2013. – V.20. – Pp.4219-4222.
19. Игнатишина М.Г., Климина Е.В., Хлебникова П.С., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. Pd-катализируемый синтез (E)-2-((E)-бензилиден)-4-фенилбут-3-енала // Баш. хим. ж. – 2020. – Т.27, №4. – С.4-7.
- dimethyl sulfoxide-mediated selective dehydrohalogenation]. Org. Lett., 2007, vol.9, pp.4607-4610.
5. Ignatishina M.G., Suleimanova A.R., Shakhmaev R.N., Zorin V.V. Pd/Cu-kataliziruyemyi sintez (2E)-benziliden-dec-3-inalya [Pd/Cu-catalyzed synthesis of (2E)-benzylidenedec-3-inal]. Bashkirskii khimicheskii zhurnal [Bashkir Chemical Journal], 2019, vol.26, no.2, pp.9-11.
6. [Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions and More]. Ed. by de Meijere A., Bräse S., Oestreich M. N.-Y., Wiley-VCH, 2014, 1576 p.
7. Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Akimova D.A., Zorin V.V. [Stereoselective Synthesis of Pear Ester]. Chem. Nat. Compd., 2017, vol.53, no.6, pp.1017-1019.
8. Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Zorin V.V. [Fe-catalyzed cross-coupling of 3-chloroprop-2-en-1-ylamines with sec-butylmagnesium bromide]. Russian Journal of General Chemistry, 2014, vol.84, no.8, pp.1638-1640.
9. Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.S., Akimova D.A., Zorin V.V. [Fe-catalyzed synthesis of methyl-(2e,4z)-deca-2,4-dienoate, a component of sex pheromones of pityogenes chalcographus and acanthoscelides obtectus]. Russian Journal of General Chemistry, 2017, vol.87. no.7, pp.1638-1640.
10. [Handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis]. Ed. E. Negishi. N.-Y., Wiley interscience Publ., 2002, 3424 p.
11. Shakhmaev R.N., Ignatishina M.G., Zorin V.V. [Solvent-controlled retention or inversion of configuration in the Suzuki reaction of 2-bromo-1,3-dienes: Stereodivergent synthesis of trisubstituted conjugated alkenes]. Tetrahedron, 2022, vol.126, 133011.
12. Chinchilla R., Najera C. [The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry]. Chem. Rev., 2007, vol.107, pp.874-922.
13. Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.S., Abdullina E.A., Zorin V.V. [Pd-Cu-catalyzed synthesis of alk-5-en-7-yn-2-ones]. Russian Journal of General Chemistry, 2018, vol.88, no.10, pp. 2197-2199.
14. Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.S., Vasilyeva A.N., Zorin V.V. [One-pot synthesis of n-2,4-enyne cyclic amines]. Russian Journal of General Chemistry, 2019, vol.89, no.3, pp.540-542.
15. Shakhmaev R.N., Ignatishina M.G., Zorin V.V. [Stereodivergent synthesis of 2-alkynyl buta-1,3-dienes using Sonogashira coupling with controllable retention or inversion of olefin geometry]. Tetrahedron Letters, 2020, vol.61, no.10, p.151565.
16. Bogar K., Vidal P.H., Leon A.R.A., Backvall J.-E. [Chemoenzymatic dynamic kinetic resolution of allylic alcohols: a highly enantioselective route to acyloin acetates]. Org. Lett., 2007, vol.9, no.17, pp.3401-3404.
17. Fan X., Lv H., Guan Y.-H., Zhu H.-B., Cuia X.-M., Guoa K. [Assembly of indenamine derivatives through in situ formed N-sulfonyliminium ion initiated cyclization]. Chem. commun., 2014, vol.50, pp.4119-4122.
18. Matsuda T., Sakurai Y. [Palladium-catalyzed ring-opening alkynylation of cyclopropenones]. Eur. J. Org. Chem., 2013, vol.20, pp.4219-4222.
19. Ignatishina M.G., Klimina E.V., Khlebnikova P.S., Shakhmaev R.N., Zorin V.V. Pd-kataliziruyemyi sintez (E)-2-((E)-benziliden)-4-fenilbut-3-yenalya [Pd-catalyzed synthesis of (E)-2-((E)-benzylidene)-4-phenylbut-3-enal]. Bashkirskii khimicheskii zhurnal [Bashkir Chemical Journal], 2020, vol.27, no.4, pp.4-7.

Г. Е. Чикишева (к.т.н., доц., зав. лаб.), З. Б. Галиева (с.н.с.), И. Г. Головина (н.с.)

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА 2-ЭТИЛГЕКСИЛОВОГО ЭФИРА ФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста растений
с опытно-экспериментальным производством Академии наук Республики Башкортостан,
лаборатория сульфонилмочевинных препаратов №1.2
450029, г. Уфа, ул. Ульяновых, 65; e-mail: g.e.chik@yandex.ru

G. E. Chikisheva, Z. B. Galieva, I. G. Golovina

OPTIMIZATION OF CONDITIONS FOR THE SYNTHESIS OF 2-ETHYLHEXYL ESTER OF PHENOXYACETIC ACID

Research Technological Institute of Herbicides and Plant Growth Regulators
of Academy of Sciences of Bashkortostan Republic
65, Ulyanovsk Str, 450029, Ufa, Russia; e-mail: g.e.chik@yandex.ru

С целью оптимизации параметров синтеза 2-этилгексилового эфира феноксиуксусной кислоты (2-ЭГЭ ФУК) путем алкилирования фенола 2-этилгексильным эфиром монохлоруксусной кислоты (2-ЭГЭ МХУК) были испытаны различные акцепторы протона – гидроксиды натрия и калия, карбонат калия и триэтиламин, растворители – толуол, изопропиловый спирт, ацетонитрил и диметилформамид, катализаторы – иодистый калий, тетрабутиламмоний иодистый (ТБАИ) и полиэтиленгликоль-400 (ПЭГ-400). Наилучший результат получен при проведении реакции в диметилформамиде.

Ключевые слова: алкилирование; диметилформамид; карбонат калия; катализаторы; растворители; фенол; 2-этилгексильный эфир монохлоруксусной кислоты; 2-этилгексильный эфир феноксиуксусной кислоты.

2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота представляет собой органическое соединение с химической формулой $C_8H_6Cl_2O_3$, которое обычно обозначается его общим ISO-названием 2,4-D.

Это системный гербицид, который уничтожает большинство двудольных широколиственных сорняков, вызывая их неконтролируемый рост, не затрагивая большинство трав, зерновые, газонные, дерн и пастбища, главным образом он используется в виде эфиров и солей^{1,2}.

2,4-D является одним из старейших и наиболее широко доступных гербицидов и дефолиантов в мире, коммерчески доступным с 1945 г., и в настоящее время производится многими химичес-

In order to optimize the parameters of synthesis of 2-ethylhexyl ester of phenoxyacetic acid by alkylation of phenol with 2-ethylhexyl ester of monochloroacetic acid, various proton acceptors were tested – sodium and potassium hydroxide, potassium carbonate and triethylamine, solvents – toluene, isopropyl alcohol, acetonitrile and dimethylformamide, catalysts – potassium iodide, tetrabutylammonium iodide (TBAI) and polyethylene glycol-400 (PEG-400). The best result was obtained in dimethylformamide.

Key words: alkylation; catalysts; dimethylformamide; 2-ethylhexyl ester of monochloroacetic acid; 2-ethylhexyl ester of phenoxyacetic acid; phenol, potassium carbonate; solvents.

кими компаниями, поскольку срок действия патента на него давно истек. Его можно найти в многочисленных коммерческих смесях газонных гербицидов, и он широко используется в качестве средства от сорняков на зерновых культурах, пастбищах и садах. Более 1500 гербицидных препаратов содержат 2,4-D в качестве активного ингредиента.

Одним из способов получения эфиров феноксиуксусной кислоты (ФУК) является взаимодействие фенолятов щелочных металлов с эфирами монохлоруксусной кислоты, представляющее собой разновидность синтеза Вильямсона – реакции получения простых эфиров алкилированием алколятов или фенолятов алкилгалогенидами³⁻⁷.

Дата поступления 02.12.22

Синтез 2-этилгексилового эфира феноксиуксусной кислоты по Вильямсону в среде органического растворителя для последующего его хлорирования с получением гербицида 2-этилгексилового эфира феноксиуксусной кислоты решает вопросы со сточными водами производства и позволяет получать конечный продукт, не содержащий опасный тетрахлордифенилоксин. Целью нашего исследования был подбор условий конденсации фенола с 2-этилгексильным эфиром МХУК (схема 1), исследование возможности проведения процесса с использованием катализаторов межфазного переноса, а также влияния природы растворителей на ход реакции конденсации.

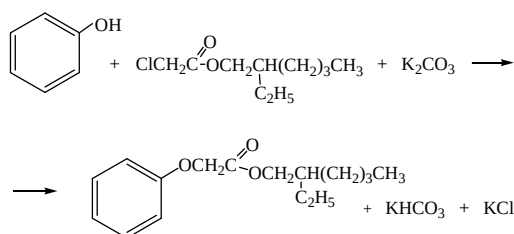


Схема 1

В присутствии влаги или щелочи идет гидролиз сложноэфирной группы 2-этилгексилового эфира феноксиуксусной кислоты (2-ЭГЭФУК) с образованием 2-этилгексильного спирта, феноксиуксусной кислоты или ее соли (схема 2).

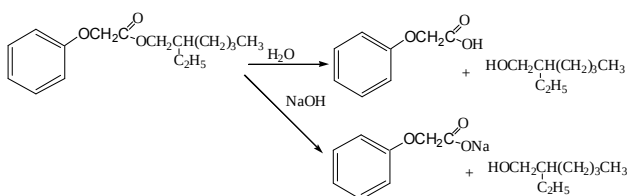


Схема 2

Возможно алкилирование фенола по атому углерода (схема 3).

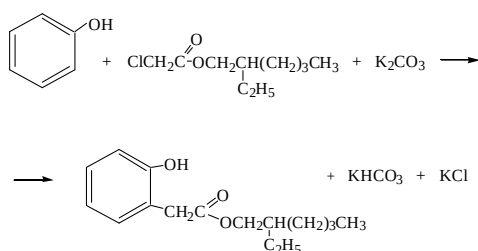


Схема 3

При изучении нами алкилирования фенола 2-этилгексильным эфиром монохлоруксусной кислоты протекание С-алкилирования было несущественным, а в случае использования в качестве растворителя диметилформамида оно практически отсутствовало, поэтому этот вопрос нами не рассматривался.

Материалы и методы исследования

Использовались фенол технический ГОСТ 23519-93 и синтезированный в лаборатории 2-этилгексильный эфир монохлоруксусной кислоты (2-ЭГЭ МХУК) ⁸ с содержанием основного вещества не менее 98%. В качестве каталитических добавок использовались химические реактивы квалификации «ч» и «чда». Растворители квалификации «ч» и «чда» перед использованием дополнительно осушали, а затем перегоняли. Карбонат калия прокаливали при 500 °С до постоянного веса.

Спектры ЯМР ¹Н записаны на спектрометре Брукер WP-80, в качестве внутреннего стандарта использовали тетраметилсилан, растворитель – дейтерохлороформ.

Количественное определение фенола и 2-этилгексилового эфира феноксиуксусной кислоты методом высокоэффективной жидкостной хроматографии проводилось на жидкостном хроматографе LC-10AS фирмы Shimadzu на колонке из нержавеющей стали (250 × 4.1 мм), заполненная сорбентом Сепарон SG C18 в системе элюента ацетонитрил : 0.005М водный раствор *o*-H₃PO₄ в объемном отношении 40:60. Регистрация проводилась спектрофотометрическим детектором при длине волны 270 нм.

Массовую долю фенола в реакционной массе определяли на фотоэлектроколориметре КФК-2МП. Метод определения основан на образовании окрашенного комплекса фенола с 4-аминоантипирином в присутствии калия железосинеродистого и колориметрировании пробы при длине волны 490 нм.

Определение степени конверсии эфира МХУК в реакции конденсации с фенолом осуществлялось с помощью меркурометрического анализа на хлорид-ионы ⁹.

Определение 2-этилгексилового эфира монохлоруксусной кислоты основано на реакции омыления технического продукта водноспиртовым раствором щелочи, при последующем определении содержания хлорид-ионов меркуриметрическим титрованием с индикатором дифенилкарбазоном и представлением полученного результата в пересчете на 2-этилгексильный эфир монохлоруксусной кислоты.

Результаты конденсации фенола с эфиром монохлоруксусной кислоты, проведенные в различных условиях, представлены в табл. 1. Наряду с конденсацией в присутствии карбоната калия была также изучена возможность получения 2-этилгексилового эфира феноксиуксусной кислоты (ФУК) конденсацией фенолята натрия с 2-ЭГЭ МХУК.

Для проведения конденсации фенолята натрия с 2-этилгексильным эфиром МХУК в реакционную колбу, обогреваемую глицериновой баней, при 110 °С загрузили 38 г (0.18 моля) эфира МХУК и 2 г катализатора тетрабутиламмония иодистого (ТБАИ), затем в течение двух минут засыпали 24 г (0.15 моля) фенолята калия. Реакцию проводили при 110 °С, за ходом реакции следили с помощью фотоколориметрического анализа на фенол.

Общая методика алкилирования фенола 2-этилгексильным эфиром МХУК

Алкилирование фенола 2-этилгексильным эфиром МХУК по Вильямсону в присутствии карбоната калия проводили в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром, обратным холодильником с обогревом в глицериновой бане. В колбу загружали фенол 7.896 г (0.084 моля), осушенный K_2CO_3 12.57 г (0.091 моля), 2-этилгексильный эфир МХУК 21 мл (20.66 г, 0.100 моля), вносили необходимое количество растворителя до общего объема 49 мл и, в некоторых случаях, навеску межфазного катализатора.

Реакцию проводили при интенсивном перемешивании. Чтобы следить за ходом реакции, отбирали пробы шприцом, конец которого снабжен фильтрующей насадкой. Концентрацию фенола определяли фотоколориметрически. Начальная концентрация фенола рассчитывалась, исходя из загрузок реагентов. После завершения синтеза реакционную массу фильтровали для удаления солей калия. При необходимости из фильтра отбирались аликвоты для определения содержания фенола, 2-ЭГЭ ФУК, и оценки степени гидролиза последнего методами ВЭЖХ, меркурометрического титрования и ЯМР ^1H .

Поскольку при использовании фенолята натрия выход 2-ЭГЭ ФУК довольно низкий вследствие сильного гидролиза сложноэфирной группы, дальнейшие опыты были проведены в присутствии более мягкого акцептора протонов – карбоната калия.

С помощью вышеперечисленных методов было показано, что гидролиз сложноэфирной группы при конденсации фенола с 2-ЭГЭ ФУК в условиях наших опытов практически не идет. Поэтому убыль фенола соответствует количеству образующегося эфира.

Результаты и их обсуждение

Опыты 4–6 проведены в отсутствие растворителя. Установлено, что при 100 °С и использовании в качестве катализатора КІ за 5 ч конверсия фенола составила 97.4% (опыт 4). Несмотря на то,

что КІ ускоряет процесс алкилирования фенола, в ходе реакции образуется очень мелкодисперсный осадок, фильтрация и промывка которого затруднительна. Повышение температуры до 140 °С позволяет провести процесс в отсутствие катализатора с практически количественным выходом (98.8%). При этом в ходе реакции образуются более крупные кристаллы солей калия, реакционная масса имеет довольно подвижный характер и хорошо фильтруется. При понижении температуры до 80 °С (опыт 6) реакция за то же время протекает только на 47.2%

Синтез эфира феноксиуксусной кислоты при 80 °С. (опыты 7, 13–15) осуществляли в присутствии различных доступных и наиболее часто используемых растворителей.

По данным опытов 7, 13–15 выход эфира увеличивается в ряду растворителей: толуол < изопропанол < ацетонитрил < ДМФА. Так, при синтезе 2-ЭГЭ ФУК в диметилформамиде за 4.3 ч конверсия фенола составляет 96.5%. Для сравнения, в ацетонитриле за 5 ч реакция протекает только на 62.5%.

Показано преимущество использования межфазных катализаторов ПЭГ-400, ТБАИ или иодида калия (опыты 8–12) при алкилировании фенола эфиром МХУК в ацетонитриле. В случае содержания ПЭГ-400 25.2% от массы загружаемого фенола его конверсия составила 90.9% за 6 ч протекания реакции, при содержании ТБАИ 12.6% за 4 ч – 98.3%, КІ 6.3% за 6.5 ч – 74.9%. Таким образом, можно сделать вывод, что каталитические активности ТБАИ и КІ примерно равны, а активность ПЭГ-400 уступает им в 2 раза. При этом требуемое количество катализаторов в реакционной массе от 6.3 до 25.2 % представляет довольно большую технологически неоправданную величину, поскольку ПЭГ-400 остается в качестве примеси в эфире, а ТБАИ и КІ загрязняют бикарбонат калия. Следует также отметить, что все используемые катализаторы влияют на дисперсность образующегося в ходе реакции осадка, затрудняя его последующую фильтрацию. Образующиеся в синтезе соли калия довольно трудно регенерировать с целью повторного использования, но они вместе с примесями катализаторов могут быть предложены для использования в качестве минеральных удобрений.

Вопрос о регенерации основания можно было бы решить при использовании в этом качестве амина. Однако при замене карбоната калия на триэтиламин реакция алкилирования не идет (опыт 16), вероятно, из-за низкой основности амина в органическом растворе. Попытка повысить основность ТЭА добавлением каталитических количеств воды не привела к положительному результату.

Результаты реакции конденсации фенола или фенолята натрия с 2-этилгексильным эфиром монохлоруксусной кислоты в различных условиях

№	Нуклео-фил	Осно-вание	Катализатор, % от массы нуклеофила	Раство-ритель	t, °C	τ, ч	Конверсия фенола, %	Примечание
1	Фенолят натрия	-	ТБАИ, 8.3%	-	110	2	28.6	реакция сопровождается гидролизом сложноэфирной группы
2	Фенолят натрия	-	ТБАИ, 8.3%	Толуол	110	5	40	дозирование фенолята в течение 4 ч; реакция сопровождается гидролизом сложноэфирной группы
3	Фенолят калия			Толуол	110	1 3	55 56	реакция сопровождается гидролизом сложноэфирной группы
4	Фенол	K ₂ CO ₃	KI, 8.9%	-	100	5	97.4	очень мелкий осадок
5	Фенол	K ₂ CO ₃	-	-	140	5	98.8	подвижная реакционная масса, осадок крупный, легко фильтруется
6	Фенол	K ₂ CO ₃	-	-	80	5	47.2	
7	Фенол	K ₂ CO ₃	-	Ацетонитрил	80	3 5	40.8 52.3	
8	Фенол	K ₂ CO ₃	ТБАИ, 6.3%	Ацетонитрил	80	3 5	50.3 62.5	
9	Фенол	K ₂ CO ₃	ТБАИ, 12.6%	Ацетонитрил	80	1.8 4	75.4 98.3	
10	Фенол	K ₂ CO ₃	ПЭГ-400, 12.6%	Ацетонитрил	80	2 4.8	66.17 78.5	
11	Фенол	K ₂ CO ₃	ПЭГ-400, 25.2%	Ацетонитрил	80	3 6.25	81.5 90.9	
12	Фенол	K ₂ CO ₃	KI, 6.3%	Ацетонитрил	80	2 5 6.5	51.8 70.3 74.9	мелкий трудно фильтрующийся осадок
13	Фенол	K ₂ CO ₃	-	Изопропанол	80	2 4.5	24.2 46.4	
14	Фенол	K ₂ CO ₃	-	Толуол	80	2.5 5	44.5 49.6	
15	Фенол	K ₂ CO ₃	-	ДМФА	80	2 4.3	87.6 96.5	
16	Фенол	ТЭА	- H ₂ O	- -	80 80	5 3	0 0	
17	Фенол	K ₂ CO ₃	Ультразвук УЗ, ПЭГ-400	- -	20 20	0.2 0.2	47.8 57	микросуспензия

Также проведены опыты получения 2-ЭГЭ ФУК с использованием ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т при рабочей частоте генератора и излучателя 22 кГц (опыт 17). Показано, что при ультразвуковой обработке реакционной массы при 20 °С синтез протекает за 10 мин на 47.8%, а с добавлением ДМФА и каталитических количеств ПЭГ-400 за 10 мин конверсия составляет уже 57%. Однако использование микроволнового излучения приводит в ходе реакции к образованию микросуспензии из солей калия, затрудняя их последующее извлечение из эфира.

Предпочтительны результаты, полученные в опытах 15 (в диметилформамиде) и 8 (без раство-

рителя). Однако синтез без растворителя проводится при более высокой температуре, также возникает потребность использовать дополнительно растворитель для промывки реактора и осадка солей калия на фильтре. Поэтому считаем более технологичным способ проведения процесса алкилирования фенола 2-ЭГЭ МХУК в ДМФА.

Синтез в среде ДМФА протекает при умеренных температурах, при этом реакционная масса более подвижна, легко транспортируется. Это является неоспоримым преимуществом в отличие проведения реакции без растворителя, когда образуется высоковязкая густая масса.

Литература

1. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. – М.: Химия, 1987. – 712 с.
2. Безуглов В.Г. Применение гербицидов в интенсивном земледелии. – М.: Росагропромиздат, 1988. – 205 с.
3. Starks C.M. Phase-transfer catalysis. I. Heterogeneous reactions involving anion transfer by quaternary ammonium and phosphonium salts // *J. Am. Chem. Soc.* – 1971. – V.93, №1. – Pp.195-199.
4. Ganapati D. Yadav, Neesha M. Desai. Phase transfer catalysed alkylation of 2'-hydroxy acetophenone with 1-bromopentane: Kinetics and mechanism of liquid-liquid reaction // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* – 2006. – V.243, №2. – Pp.278-285.
5. Yu J.L., Wang H., Zou K.F. Selective synthesis of unsymmetrical ethers from different alcohols catalyzed by sodium bisulfite // *Tetrahedron.* – 2013. – V.69. – Pp.310-315.
6. Paul S., Gupta M. Zinc-catalyzed Williamson ether synthesis in the absence of base // *Tetrahedron Letters.* – 2004. – V.45. – Pp.8825-8829.
7. Fuhrmann E., Talbiersky J. Synthesis of Alkyl Aryl Ethers by Catalytic Williamson Ether Synthesis with Weak Alkylation Agents // *Org Process Res Dev.* – 2005. – V.9. – Pp.206-211.
8. Чикишева Г.Е., Сапожников Ю.Е. Мударисова Р.Х. Этерификация монохлоруксусной кислоты 2-этилгексиловым спиртом. // *Баш. хим. ж.* – 2020. – Т.27, №3. – С.9-13.
9. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – 504 с.

References

1. Mel'nikov N.N. *Pestitsidy. Khimiya, tekhnologiya i primeneniye* [Pesticides Chemistry, technology and application]. Moscow, Khimiya publ., 1987, 712 p.
2. Bezuglov V.G. *Primeneniye gerbitsidov v intensivnom zemledelii* [Application of herbicides in intensive agriculture]. Moscow, Rosagropromizdat Publ., 1988, 205 p.
3. Starks C.M. [Phase-transfer catalysis. I. Heterogeneous reactions involving anion transfer by quaternary ammonium and phosphonium salts]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, vol.93, no.1, pp.195-199.
4. Ganapati D. Yadav, Neesha M. Desai. [Phase transfer catalysed alkylation of 2'-hydroxy acetophenone with 1-bromopentane: Kinetics and mechanism of liquid-liquid reaction]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, vol.243, is.2, pp.278-285.
5. Yu J.L., Wang H., Zou K.F. [Selective synthesis of unsymmetrical ethers from different alcohols catalyzed by sodium bisulfite]. *Tetrahedron*, 2013, vol.69, pp.310-15.
6. Paul S., Gupta M. [Zinc-catalyzed Williamson ether synthesis in the absence of base]. *Tetrahedron Letters*, 2004, vol.45, pp.8825-29.
7. Fuhrmann E., Talbiersky J. [Synthesis of Alkyl Aryl Ethers by Catalytic Williamson Ether Synthesis with Weak Alkylation Agents]. *Org Process Res Dev.*, 2005, vol.9, pp.206-11.
8. Chikisheva G.E., Sapozhnikov Yu.E. Mudarisova R.Kh. *Eterifikatsiya monokhlorkusnoy kisloty 2-etilgeksilovym spirtom* [Eterification of monochloroacetic acid with 2-ethylhexanol]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2020, vol.27, no.3, pp.9-13.
9. Alekseev V.N. *Kolichestvennyi analiz* [Quantitative analysis]. Moscow, Khimiya publ., 1972, 504 p.

Ю. Г. Борисова (к.х.н., доц.) ¹, Г. З. Раскильдина (д.х.н., проф.) ¹, Н. С. Пицын (магистрант) ²,
А. В. Сирик (к.х.н., доц.) ², Е. М. Плисс (д.х.н., проф., зав.каф.) ²

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ИНИЦИИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ 4,7-ДИГИДРО-1,3-ДИОКСЕПИНОВ

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра общей, аналитической и прикладной химии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: yulianna_borisova@mail.ru

² Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
кафедра общей и физической химии
150000, г. Ярославль, ул. Советская, 14; e-mail: walker_79@mail.ru

Y. G. Borisova ¹, G. Z. Raskil'dina ¹, N. S. Pitsyn ², A. V. Sirik ², E. M. Pliss ²

KINETICS AND MECHANISM OF INITIATED OXIDATION 4,7-DIHYDRO-1,3-DIOXEPIN

¹ Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: yulianna_borisova@mail.ru

² Yaroslavl State University P.G. Demidov
P.G. Demidov Yaroslavl' State University
14, Sovetskaya Str., 150003, Yaroslavl', Russia; e-mail: walker_79@mail.ru

Исследовано инициированное окисление 4,7-дигидро-1,3-диоксепина и 2-изопропил-4,7-дигидро-1,3-диоксепина молекулярным кислородом в жидкой фазе (323 К). Комбинацией методов микроволюмометрии, ИК-Фурье-спектроскопии, ¹Н ЯМР-спектроскопии, потенциометрии в сочетании с компьютерным моделированием и квантово-химическими расчетами установлено, что в процессе окисления продолжение цепей происходит за счет отрыва пероксильным радикалом атома водорода от ослабленной сопряжением СН-связи циклоолефина.

Ключевые слова: 1,3-диоксепин; окисление; пероксильный радикал.

Исследования выполнены при финансовой поддержке программы «Приоритет 2030».

Производные промышленно доступного 1,4-бутендиола, в частности, 1,3-диоксациклопентены, находят широкое применение в тонком органическом синтезе как полупродукты при получении биологически активных соединений ^{1,2}. Этим определяется важность изучения устойчивости данных соединений к действию органических и неорганических окислителей и количественная оценка прочностей С–Н и С–С связей. В этой свя-

The initiated oxidation of 4,7-dihydro-1,3-dioxepine and 2-isopropyl-4,7-dihydro-1,3-dioxepine with molecular oxygen in the liquid phase (323 K) was studied. Using a combination of microvolumetry, IR-Fourier spectroscopy, ¹H NMR spectroscopy, potentiometry in combination with computer simulation and quantum chemical calculations, it was found that during the oxidation process, chain continuation occurs due to the abstraction of a hydrogen atom by the peroxy radical from the CH-bond of the cycloolefin, which is weakened by conjugation.

Key words: 1,3-dioxepin; oxidation; peroxy radical.

The research was carried out with financial support from the Priority 2030 program.

зи, изучение кинетики и механизма окисления 1,3-диоксациклопентенов является важной и актуальной задачей. Получение информации в этой области важно и для обсуждения фундаментальных и прикладных проблем физической химии и химической кинетики радикальных реакций окисления ^{3–6}. Данная информация важна и для разработки методики тестирования биоантиоксидантов с учетом особенностей окисления в мицеллярных системах ^{7–10}, что отмечено в «Прогнозе научно-технологического развития России: 2030» ¹¹

Дата поступления 03.04.23

как перспективное направление создания методической базы исследований в области биотехнологий.

В связи с этим, целью настоящей работы является экспериментальное исследование и теоретический анализ механизма окисления 4,7-дигидро-1,3-диоксепина (1) и 2-изопропил-4,7-дигидро-1,3-диоксепина (2) для определения перспектив их дальнейшего использования.

Материалы и методы исследования

4,7-дигидро-1,3-диоксепин (1) и 2-изопропил-4,7-дигидро-1,3-диоксепин (2) были получены по методикам, описанным в работах ^{1, 2}. Чистота полученных соединений составляла $\geq 98\%$.

Иницированное окисление циклоолефинов (поглощение кислорода) контролировали с помощью автоматизированного микровольнометра с постоянным регулированием давления кислорода с компьютерной регистрацией кинетики процесса по методике, изложенной в ¹².

Инициатором служил трижды перекристаллизованный из этанола азодиизобутиронитрил (АИБН). Скорость иницирования рассчитывали по формуле: $W_i = 2ek_p$ с использованием скорости распада АИБН ($\lg k_p = 17.70 - 35/(4.575 T \cdot 10^{-3})$, $e = 0.5$), определенной в работе ⁴.

Традиционно эксперименты по изучению кинетики окисления кислородсодержащих органических соединений (простые и сложные эфиры, спирты и др.) проводятся в температурном интервале 313–333 К, поскольку скорость иницирования АИБН при более низких температурах недостаточна, при более высоких температурах образуются нестойкие гидропероксиды, способные разлагаться и реагировать с субстратом ^{3–7}.

Анализ продуктов окисления проводился методами ИК-спектроскопии (Фурье-спектрометр Spectrum 65, Perkin Elmer, USA), ¹H ЯМР-спектроскопии (Спектрометр BioSpin AVANCE III, (Bruker, 500 MHz, USA) и потенциометрии (Потенциостат-гальваностат Р-45Х, Россия).

Результаты и их обсуждение

Кинетика процесса

Типичные результаты приведены ниже. Кинетика поглощения кислорода имеет линейный характер (рис. 1). Скорость иницированного окисления (W_0) не зависит от давления в диапазоне 20–100 кПа: например, для 2 W_0 ($\text{М} \cdot \text{с}^{-1}$) = $2.1 \cdot 10^{-6}$ (20 кПа) и $2.0 \cdot 10^{-6}$ (100 кПа) соответственно. Величина W_0 прямо пропорциональна концентрации субстрата и корню квадратному из скорости иницирования (рис. 1, 2).

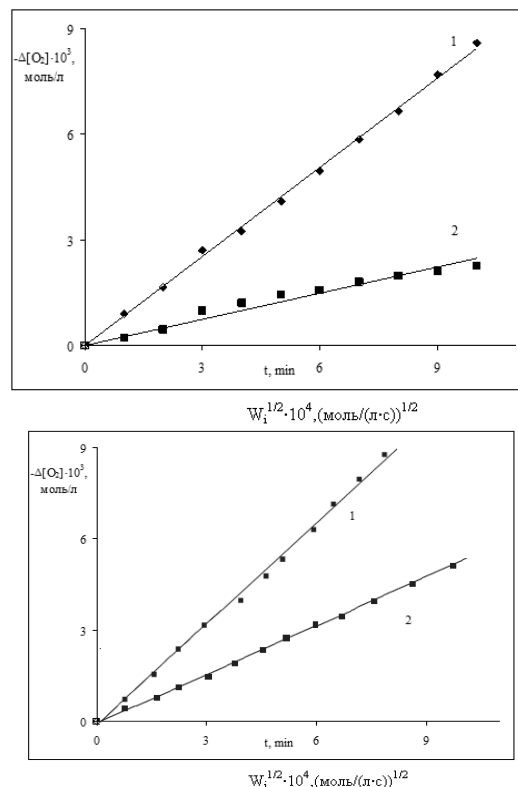


Рис 1. Кинетика поглощения кислорода олефинами 1 и 2: $W_i = 1.1 \cdot 10^{-7}$ (1), $W_i = 1.1 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с) (2); 323 К

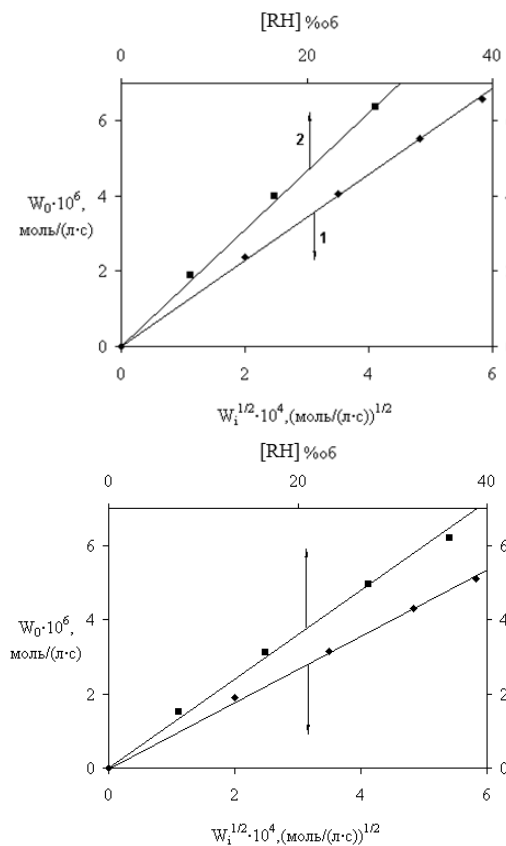


Рис. 2. Зависимость скорости окисления (W_0) олефинов 1 и 2 от $W_i^{1/2}$ (1) и его концентрации (2) в хлорбензоле: 323 К, $W_i = 3.3 \cdot 10^{-8}$ моль/л·с

Анализ продуктов окисления

В ИК-спектрах окисленных образцов изученных соединений регистрируется интенсивная полоса в области 3450 см^{-1} , характерная для гидропероксидных групп ¹³. В ^1H ЯМР-спектрах окисленных образцов четко выделяется сигнал, соответствующий гидропероксильной группе в области 9.5 м.д, что соответствует литературным данным ^{14–16}. В соответствии с ^{14–16}, при увеличении температуры с 293 до 323 К происходит сдвиг данного сигнала в область сильного поля за счет разрыва водородных связей и увеличения доли неассоциированных молекул. Химические сдвиги молекул гидропероксидов находятся в области 6.7–7.5 м.д. ^{14–16}. Важно, что на первой производной потенциометрической кривой оксидатов **1** и **2** наблюдается четкий пик в области 150 относительных единиц, что, в соответствии с ¹⁷, подтверждает наличие гидропероксидных групп.

В табл. 1 приведены результаты определения концентрации гидропероксидов в окисляющихся циклоолефинах **1**, **2** на неглубоких стадиях процесса (конверсия менее 10 %).

Таблица 1
Сравнение количества поглощенного кислорода и образовавшегося гидропероксида при окислении циклоолефинов ($T = 323\text{ K}$)

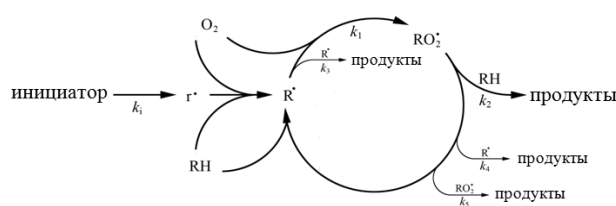
Цикло-олефин	$W_i \cdot 10^7, \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$	$[\text{O}_2] \cdot 10^3, \text{ M}$	$[\text{ROOH}] \cdot 10^3, \text{ M}$	$[\text{ROOR}]^*, \text{ M}$
1	2.8	11.1	10.8	10^{-3}
	5.1	14.2	13.9	10^{-3}
2	1.5	8.8	8.7	10^{-3}
	3.3	10.3	10.2	10^{-3}

*Предполагаемые продукты присоединения к π -связи

Как видно из табл. 1, в окисляющихся субстратах **1** и **2** накапливается гидропероксид ROOH в количестве ~100% соответственно от объема поглощенного кислорода. Существенно, что полученные значения сохраняются практически постоянными при различных величинах W_i .

Существенно, что концентрации гидропероксидов, определенные потенциометрически и иодометрически, практически совпадают. Так, для окисляющегося при 323 К циклоолефина **1** концентрация ROOH равна 11.1 μM (потенциометрия) и 10.9 μM (иодометрия) соответственно.

Механизм окисления. Полученные данные позволяют заключить, что на начальных стадиях окисления справедлив известный механизм процесса ⁴ (схема 1):



RH – олефины **1**, **2**

Схема 1

В условиях эксперимента $[\text{RO}_2\cdot] \gg [\text{R}\cdot]$ и реакциями (3) и (4) можно пренебречь, тогда в соответствии с ⁴:

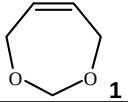
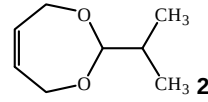
$$W_0 = k_2 \cdot 2k_5^{-0.5} \cdot [\text{RH}] \cdot W_i^{-0.5} \quad (2)$$

где $[\text{RH}]$ – концентрация олефина;

k_2 и k_5 – константы скорости роста и обрыва цепи соответственно;

W_i – скорость иницирования, что позволило определить значения параметра $k_2 \cdot 2k_5^{-0.5}$ (табл. 2).

Таблица 2
Значения $k_2 \cdot 2k_5^{-0.5}$ в окисляющихся циклоолефинах
 $W_i = 2.64 \cdot 10^{-7}, \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}, 323\text{ K}$

RH	$10^2 \cdot k_2 \cdot 2k_5^{-0.5} \pm 5\%, (\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})^{-0.5}$
 1	0.61
 2	0.91
	1.01

Отметим, что полученные данные (табл. 1) близки к известному для циклогексена значению ^{4,5}. Параметр $k_2 \cdot 2k_5^{-0.5}$ позволяет судить лишь об окисляемости циклоолефина, поскольку в каждом случае СН-связь атакуется собственным радикалом.

Для получения объективной характеристики реакционной способности СН-связей окисляющихся субстратов **1**, **2** константы скорости реакций отрыва атома водорода от RH одним и тем же пероксирадикалом (k_2') определяли методом Говарда-Ингольда для реакции с $\text{Bu}^t\text{OO}\cdot$ ³. Механизм иницированного окисления смеси RH и Bu^tOOH представлен на схеме 2.

- (i) АИБН (O_2, RH) $\rightarrow R^\bullet$ W_i
 (1) $R^\bullet + O_2 \rightarrow RO_2^\bullet$ k_1
 (2) $RO_2^\bullet + RH \rightarrow R^\bullet + ROOH$ k_2
 (обмен) $RO_2^\bullet + Bu^tOOH \rightarrow Bu^tOO^\bullet + Bu^tOOH$ k_e
 (2') $Bu^tO_2^\bullet + RH \rightarrow R^\bullet + ROOH$ k_2'
 (3') $Bu^tOO^\bullet + Bu^tOO^\bullet \rightarrow \text{продукты}$ $2k_5'$

Схема 2

В этом случае скорость реакции равна:

$$W_0 = k_2'(2k_5')^{-1} \cdot [RH] \cdot W_i^{-0.5}, \quad (2)$$

откуда находится соотношение $k_2'(2k_5')^{-0.5}$. Используя известное значение k_5' ⁴ рассчитывалась величина константы скорости k_2' отрыва пероксидными радикалами $Bu^tOO^\bullet$ атомов водорода от циклоолефинов **1, 2** при 323 К.

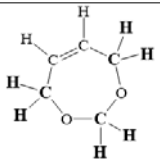
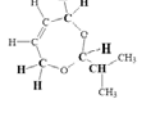
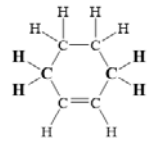
Полученные близкие значения величин для k_2' олефина **1** – 29.3 ± 0.3 л/(моль·с) и олефина **2** – 31.7 ± 0.4 л/(моль·с), свидетельствуют о совпадении прочностей атакуемых СН связей в этих соединениях.

Для проверки этого предположения был проведен квантово-химический расчет прочностей углерод-водородных связей (D_{CH} , кДж/М) в программе Orca, метод DFT, функционал B3LYP, базис def 2-TZVP, сольватационная модель SMD (растворитель – хлорбензол) ^{18, 19}. Полученные данные представлены в табл. 3.

Литература

1. Раскильдина Г.З., Кузьмина У.Ш., Джумаев Ш.Ш., Борисова Ю.Г., Ишметова Д.В., Вахитова Ю.В., Злотский С.С. Синтез и цитотоксические свойства некоторых циклических ацеталей диолов и их дихлорциклопропановых производных // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2021. – №3. – С. 475-478.
2. Джумаев Ш.Ш., Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. Синтез и реакции *цис*-2,3-дизамещенных *гем*-дихлорциклопропанов // Химия и технология органических веществ. – 2020. – №3 (15). – С.4-11.
3. Denisov E., Afanas'ev I. Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology. – CRC Press, 2005. 992 p.
4. Denisov E.T., Denisova T.G., Pokidova T.S. Handbook of radicals initiators. – New York: Wiley, 2003. – 175 p.
5. Ingold K.U., Pratt D.A. Advances in Radical-Trapping Antioxidant Chemistry in the 21st Century: A Kinetics and Mechanisms Perspective // Chem Rev. – 2014. – V.114, №18. – Pp.9022-9046.
6. Pisoschi A., Pop A. Pisoschi, A. M., Pop, A. The role of antioxidants in the chemistry of oxidative stress: A review // Eur. J. Med. Chem. – 2015. – V.5. – Pp.55-74. DOI: 10.1016/j.ejmech.2015.04.040.

Таблица 3
**Расчетные значения энергии DCH
 для циклоолефинов 1, 2**

Циклоолефин	D_{CH} , кДж/М	
	α положение к π связи	α положение к О-связи
	340.22	420.87
	337.39	418.85
	362.32	-

Как видно из табл. 3, самая слабую связь имеет α -положение к двойной С=С связи. Очевидно, что эта связь по прочности близка к аналогичной связи циклогексена, что отражает близкую реакционную способность субстратов **1, 2** в цепном окислении $Bu^tOO^\bullet$ ⁴.

Из полученных результатов следует, что 1,3-диоксепины **1, 2** окисляются по известному механизму с квадратичным обрывом цепи на пероксидных радикалах. Их реакционная способность (параметр $k_2 \cdot 2k_5^{-0.5}$) близка к таковой для циклогексена.

References

1. Raskil'dina G.Z., Dzhumaev S.S., Borisova Y.G., Zlotskii S.S., Kuzmina U.S., Ishmetova D.V., Vakhitova Y.V. [Synthesis and cytotoxic properties of some cyclic acetals of diols and their dichlorocyclopropyl derivatives], *Russian Chemical Bulletin*, 2021, vol.70, no.3, pp.475-478.
2. Dzhumaev Sh.Sh., Borisova Yu.G., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S. *Sintez i reaktsii tsis-2,3-dizameshchennykh gem-dihlorsiklopropanov* [Synthesis and reactions of *as*-2,3-disubstituted-*gem*-dichlorocyclopropane] *Khimiya i tekhnologiya organicheskikh veshchestv* [Chemistry and technology of organic substances], 2020, vol.3, no.15, pp.4-11.
3. Denisov E.T., Afanas'ev I.B. [Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology]. CRC Press, 2005, 992 p.
5. Ingold K.U., Pratt D.A. [Advances in Radical-Trapping Antioxidant Chemistry in the 21st Century: A Kinetics and Mechanisms Perspective]. *Chem Rev.*, 2014, vol.114, no.18, pp.9022-9046.
6. Pisoschi A., Pop A. Pisoschi, A. M., Pop A. [The role of antioxidants in the chemistry of oxidative stress: A review]. *Eur. J. Med. Chem.*, 2015, vol.5, pp.55-74.

7. Baschieri A., Jin Z., Amorati R. Hydroperoxyl Radical (HOO•) as a reducing agent: unexpected synergy with antioxidants. A review. // *Free Radical Research*. – 2023. – V.57. – Pp.115-129.
8. Самойлов А.В. Новое слово в отечественной индустрии пищевых ингредиентов // *Масла и жиры*. – 2016. – №3-4. – С.20-21.
9. Тринеева О. В. Методы определения антиоксидантной активности объектов растительного и синтетического происхождения в фармации // *Разработка и регистрация лекарственных средств*. – 2017. – №4. – С.180-197.
10. Перевозкина М.Г. Тестирование антиоксидантной активности полифункциональных соединений кинетическими методами. – Новосибирск: Изд. СибАК, 2014. – 240 с.
11. Гребенюк А.Ю., Кирпичников М.П., Матич Л.Ю., Попов В.О., Раввин Н.В., Скрябин К.Г., Соколов А.В., Чулок А.А. Прогноз научно-технологического развития России: 2030. Биотехнологии. – М.: Высшая школа экономики, 2014. – 48 с.
12. Якупова Л. Р., Проскуряков С. Г., Зарипов Р. Н., Рамеев Ш. Р., Сафиуллин Р. Л. Измерение скорости реакций, протекающих с газопоглощением или газовыделением // *Бутлеровские сообщения*. – 2011. – Т.28, №19. – С.71-78.
13. Антоновский В.Л., Хурсан С.Л. Физическая химия органических пероксидов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. – 391 с.
14. Stephenson N.A., Bell A.T. Quantitative analysis of hydrogen peroxide by ¹H NMR spectroscopy // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2005. – V.381. – Pp.1289-1293.
15. Turovskij N.A., Berestneva Yu.V., Raksha E.V., Zubritskij M.Yu., Grebenyuk S.A. NMR study of the complex formation between *tert*-butyl hydroperoxide and tetraalkylammonium bromides // *Monatsh Chem.* – 2014. – V.145, №9. – Pp.1443-1448.
16. Khatmullin R., Zhou D., Corrigan T., Mirzakulova E., Glusac K.D. Thermolysis and Photolysis of 2-ethyl-4-nitro-1(2H)-isoquinolinium hydroperoxide // *J. Phys. Org. Chem.* – 2013. – V.26, №5. – Pp.440-450.
17. Герасимова Н.С. Потенциометрические методы анализа. – М.: Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2010. – 44 с.
18. Software update. The ORCA program system, version 4.0" Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. 1327 p.
19. Liakos D., Guo Y., Neese F.J. Comprehensive benchmark results for the domain based local pair natural orbital coupled cluster method (dlpno-ccsd(t)) for closed- and open-shell systems // *Phys. Chem. A*. – 2020. – V.124. – Pp.90-100.
7. Baschieri A., Jin Z., Amorati R. [Hydroperoxyl Radical (HOO•) as a reducing agent: unexpected synergy with antioxidants. A review]. *Free Radical Research*, 2023, vol.57, pp.115-129.
8. Samojlov A.V. *Novoe slovo v otechestvennoy industrii pishchevykh ingredientov* [A new word in the domestic industry of food ingredients]. *Masla i zhiry* [Oils and fats], 2016, no.3-4, pp.20-21.
9. Trineeva O. V. *Metody opredeleniya antioksidantnoy aktivnosti ob'ektov rastitel'nogo i sinteticheskogo proiskhozhdeniya v farmatsii* [Methods for determining the antioxidant activity of objects of plant and synthetic origin in pharmac]. *Razrabotka i registratsiya lekarstvennykh sredstv* [Development and registration of medicines], 2017, no.4, pp.180-197.
10. Perevozkina M.G. *Testirovanie antioksidantnoy aktivnosti polifunktsional'nykh soedineniy kineticheskimi metodami* [Testing the antioxidant activity of polyfunctional compounds by kinetic methods]. Novosibirsk, Izdatel'stvo Sibirskoy Akademii nauk Publ., 2014, 240 p.
11. Grebenyuk A.Yu., Kirpichnikov M.P., Matich L.Yu., Popov V.O., Ravvin N.V., Skryabin K.G., Sokolov A. V., Chulok A.A. *Prognoz nauchno-tekhnologicheskogo razvitiya Rossii: 2030. Biotekhnologii* [Forecast of scientific and technological development of Russia: 2030. Biotechnologies]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 2014, 48 p.
12. Yakupova L. R., Proskuryakov S. G., Zaripov R. N., Rameev Sh. R., Safiullin R. L. *Izmerenie skorosti reaktsiy, protekayushchikh s gazopogloshcheniem ili gazovydeleniem* [Measurement of the rate of reactions occurring with gas absorption or gas evolution] *Butlerovskie soobshcheniya* [Butlerov Communications], 2011, vol.28, no.19, pp.71-78.
13. Antonovskiy B.L., Khursan S.L. *Fizicheskaya khimiya organicheskikh peroksidov* [Physical chemistry of organic peroxides]. Moscow, Akademkniga Publ., 2003, 391 p.
14. Stephenson N.A., Bell A.T. [Quantitative analysis of hydrogen peroxide by ¹H NMR spectroscopy]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, vol.381, pp.1289.
15. Turovskij N.A., Berestneva Yu.V., Raksha E.V., Zubritskij M.Yu., Grebenyuk S.A. [NMR study of the complex formation between *tert*-butyl hydroperoxide and tetraalkylammonium bromides]. *Monatsh Chem.*, 2014, vol.145, no.9, pp.1443-1448.
16. Khatmullin R., Zhou D., Corrigan T., Mirzakulova E., Glusac K.D. [Thermolysis and Photolysis of 2-ethyl-4-nitro-1(2H)-isoquinolinium hydroperoxide]. *J. Phys. Org. Chem.*, 2013, vol.26, no.5, pp.440-450.
17. Gerasimova N.S. *Potentsiometricheskie metody analiza* [Potentiometric methods of analysis]. Moscow, MGTU im. N. E. Bauman Publ., 2010, 44 p.
18. Software update [The ORCA program system, version 4.0 Wiley Interdisciplinary Reviews]. Computational Molecular Science, 1327 p.
19. Liakos D., Guo Y., Neese F.J. [Comprehensive benchmark results for the domain based local pair natural orbital coupled cluster method (dlpno-ccsd(t)) for closed- and open-shell systems]. *Phys. Chem. A*, 2020, vol.124, pp.90-100.

Т. В. Левенец (к.х.н., доц.)¹, В. О. Козьминых (д.х.н., проф.)²

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3-АРИЛГИДРАЗОНО-2,4-ДИОКСОАЛКАНОАТОВ С ГИДРОХЛОРИДОМ ГИДРОКСИЛАМИНА

¹ Оренбургский государственный университет, кафедра химии
460018, Оренбург, пр. Победы, д. 13; e-mail: ltv.2009@yandex.ru

² Пермский государственный гуманитарно-педагогический университет, кафедра химии
614990, Пермь, ул. Сибирская, 24, корпус 4; e-mail: kvoncstu@yahoo.com

T. V. Levenets¹, V. O. Kozminykh²

INTERACTION OF 3-ARYLHYDRAZONO-2,4-DIOXOALKANOATES WITH HYDROXYLAMINE HYDROCHLORIDE

¹ Orenburg State University

13, Prospekt Pobedy Str., 460018, Orenburg, Russia; e-mail: ltv.2009@yandex.ru

² Perm State Humanistic Pedagogical University

24, Bld. 4, Sibirskaya Str., 614990, Perm, Russia; e-mail: kvoncstu@yahoo.com

Наличие 1,3-дикарбонильного фрагмента в структуре эфиров 3-арилгидразоно-2,4-диоксобутановых кислот позволяет вовлекать их во взаимодействие с различными 1,2-X,N-динуклеофильными реагентами. Показано, что при нагревании 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалканоатов с гидрохлоридом гидроксиламина образуются 5-замещенные этиловые эфиры 4-арилдизаизоизоксазол-3-карбоновых кислот с выходами 22–45 %. На основании данных спектральных методов анализа (ИК, ЯМР ¹H спектроскопии, масс-спектрометрии) установлено строение синтезированных соединений. Установлено, что в растворе некоторые соединения существуют в различных формах.

Ключевые слова: 3-арилгидразондиоксоалканоаты; гидроксиламина гидрохлорид; 2,4-5-замещенные этиловые эфиры 4-арилдизаизоизоксазол-3-карбоновых кислот; ИК и ЯМР ¹H спектроскопия; масс-спектрометрия.

Известно ^{1,2}, что при взаимодействии соединений, содержащих 1,3-дикарбонильный фрагмент, и их синтетических эквивалентов, с гидроксиламином, образуются замещенные изоксазолы, отличающиеся большим химическим разнообразием структур и свойств, что позволяет использовать эти соединения в прикладных исследованиях ^{3,4}.

Структура 3-арилгидразоно-2,4-диоксобутаноатов является благоприятной для взаимодей-

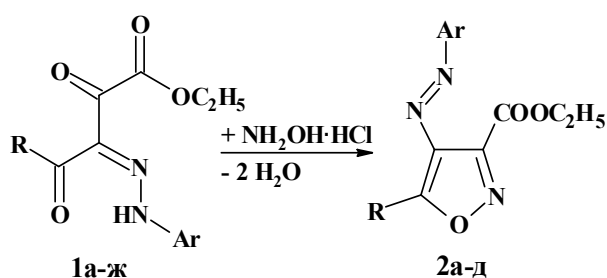
The presence of a 1,3-dicarbonyl fragment in the structure of 3-arylhydrazono-2,4-dioxobutanoates allows them to be involved in interaction with 1,2-XN-dinucleophilic reagents. When 3-arylhydrazono-2,4-dioxoalkanoates are heated with hydroxylamine, 5-substituted ethyl esters of 4-aryldiazoisoxazole-3-carboxylic acids are formed with a yield of 22–45 %. Based on the data of spectral analysis methods (IR, NMR ¹H spectroscopy, mass spectrometry), the structure of the synthesized compounds was established. It is shown that some compounds exist in several forms in solution.

Key words: 3-arylhydrazono-2,4-dioxoalkanoates; hydroxylamine hydrochloride; IR and NMR ¹H spectroscopy; mass spectrometry; 5-substituted ethyl esters of 4-aryldiazoisoxazole-3-carboxylic acids.

ствия с 1,2-X,N-динуклеофильными реагентами. Так, в результате реакции этиловых эфиров 3-арилгидразоно-2,4-диоксобутановых кислот с гидразингидратом ранее были получены этиловые эфиры 4-арилазо-3-пиразолкарбоновых кислот ⁵.

Нами установлено, что при нагревании 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалканоатов (**1а-ж**) с гидрохлоридом гидроксиламина в этаноле в течение 30–60 мин (контроль ТСХ) образуются 5-замещенные этиловые эфиры 4-арилдизаизоизоксазол-3-карбоновых кислот **2а-д** (схема 1).

Дата поступления 05.05.23



R = CH₃ (**1a**, **1ж**, **2a**), C₂H₅ (**16**, **26**), C₄H₃O (2-фурил) (**1в**, **1е**, **2в**), C₆H₅ (**1г**, **1д**, **2г**, **2д**); Ar = 4-NO₂C₆H₄ (**1а-г**, **2а-г**), 4-CH₃C₆H₄ (**1д-ж**, **2д**).

Схема 1

Синтезированные соединения **2а-д** являются мелкокристаллическими веществами красного цвета с высокими температурами плавления (табл. 1), хорошо растворимыми в обычных органических растворителях, нерастворимыми в воде.

Низкий выход продуктов **2а-г** и отсутствие литературных данных о синтезе производных изоксазола при взаимодействии ацилированных 3-арилгидразонов с гидрохлоридом гидроксилamina свидетельствуют, вероятно, о трудностях выделения и очистки представителей данного класса. Так, удалось выделить с выходом 22% только одно соединение **2д** с электронодонорной метильной группой в ароматическом кольце в положении 5 изоксазольного цикла. При попытке введения в это положение алкильного или гетерильного фрагмента наблюдалось значительное осмоление реакционной массы и отсутствие в ней целевого продукта.

Таблица 1

Физико-химические свойства полученных соединений 2а-д

№	Заместители		Т _{пл.} , °C	Выход, %	Брутто-формула (молек. масса)
	R	Ar			
2a	CH ₃	4-NO ₂ C ₆ H ₄	157–159	40	C ₁₃ H ₁₂ N ₄ O ₅ (304.08)
2б	C ₂ H ₅	4-NO ₂ C ₆ H ₄	160–162	42	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ O ₅ (318.28)
2в	C ₄ H ₃ O (2-фурил)	4-NO ₂ C ₆ H ₄	176–178	45	C ₁₆ H ₁₂ N ₄ O ₆ (356.29)
2г	C ₆ H ₅	4-NO ₂ C ₆ H ₄	165–166	35	C ₁₈ H ₁₄ N ₄ O ₅ (366.32)
2д	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	159–161	22	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O ₃ (335.35)

Строение соединений **2а-д** установлено на основании данных ИК и ЯМР ¹H спектроскопии и масс-спектрометрии. По данным ИК спектров, в кристаллическом состоянии эфиры изоксазол-3-карбоновых кислот **2а-д** имеют интенсивную полосу поглощения в области 1119–1029 см⁻¹, связанную с колебаниями полярной связи С–О–С. Эфирная полоса более интенсивна по сравнению с полосой карбонильной группы, находящейся в интервале 1741–1728 см⁻¹ для соединений **2а-г**, имеющих в ароматическом кольце NO₂-группу, и 1699 см⁻¹ для соединения **2д** с CH₃-группой в ароматическом кольце. Группировка С=N сопряжена со связью С=С изоксазольного кольца, в связи с чем в спектрах отсутствуют колебания, присущие каждой группе в отдельности. В этой же области (1610–1510 см⁻¹) проявляются колебания связей С=С ароматического кольца и антисимметричные колебания NO₂-группы. Сильная полоса симметричных колебаний NO₂-группы стабильно появляется при 1348 см⁻¹ для соединений **2а-г**.

В спектрах ЯМР ¹H соединений **2а-д** присутствуют сигналы протонов ароматических колец в области 6.28–8.40 м.д., а также сигналы протонов этокси-группы – в ожидаемых областях (триплетный сигнал CH₃-группы в области 1.17–1.49 м.д., квадруплетный сигнал CH₂-группы в области 4.17–4.55 м.д.). В слабopольной области сигналы протонов группы NH не обнаружены. В спектрах синтезированных соединений, кроме **2г**, обнаружено дублирование сигналов всех протонсодержащих групп, обусловленное существованием соединений **2а-в**, д в нескольких формах (А, В, С, D), вероятно, вызванное положением заместителей относительно связи N=N и вращением этокси-фрагмента (схема 2).

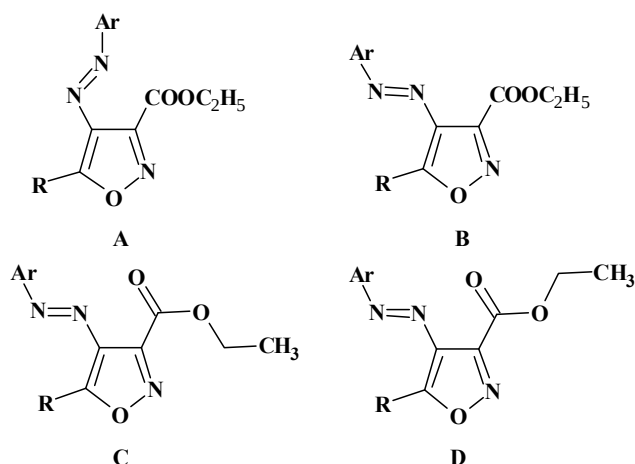


Схема 2

В масс-спектрах соединений **2а**, **2б**, **2в**, **2д**, записанных для их растворов в метаноле в режиме электрораспыления, наблюдаются сигналы про-

тонированных $[M + H]^+$ и катионированных молекул $[M + Na]^+$.

Таким образом, в результате взаимодействия гидразонэфиров **1а-ж** с гидрохлоридом гидросиламина получены с выходами 22–45 % ранее не известные этиловые эфиры 5-замещенных 4-арилдиазоизоксазол-3-карбоновых кислот **2а-д**. Строение синтезированных соединений установлено методами масс-спектрометрии, ИК и ЯМР ^1H спектроскопии. Обнаружено, что в растворе соединения **2а-в**, **2д** существуют в нескольких формах.

Экспериментальная часть

ИК спектры полученных соединений записаны на ИК-Фурье спектрометре Vertex 70 (Bruker, Германия); приставка НПВО, алмазный кристалл. Спектры ЯМР ^1H соединений **2а**, **2б**, **2г**, **2д** в $CDCl_3$, соединения **2в** в $DMCO-d_6$ получены на ЯМР Фурье-спектрометре Bruker AVANCE II (400 МГц), внутренний стандарт – ТМС (тетраметилсилан). Данные элементного анализа синтезированных соединений соответствуют расчетным значениям. Масс-спектры синтезированных соединений записаны на квадрупольно-времетрапном масс-спектрометре сверхвысокого разрешения Orbitrap Elite, MicroTof Bruker Daltonics в режиме электрораспылительной ионизации (ESI). Протекание реакций контролируют, а индивидуальность полученных веществ подтверждают методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе бензол–диэтиловый эфир–гексан, 1:2:3. Хроматограммы проявляли парами иода. Исходные реактивы перед использованием очищали перегонкой.

Этиловые эфиры 5-замещенных 4-арилдиазоизоксазол-3-карбоновых кислот 2а-д. К раствору 5 ммоль 3-арилгидразон-2,4-диоксоалканата **1а-ж** в 20 мл этанола добавляли 5 ммоль (0.35 г) гидрохлорида гидросиламина, раствор кипятили 30 мин, после чего выдерживали при комнатной температуре в течение суток до выпадения осадка. Осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этанола.

Этиловый эфир 4-(4-нитрофенил)диазо-5-метилизоксазол-3-карбоновой кислоты (2а). Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 1.27 т (3Н, $\underline{CH_3CH_2O}$, $J_{HH}=7.39$ Гц, С-форма), 1.42 т (3Н, $\underline{CH_3CH_2O}$, $J_{HH}=7.39$ Гц, В-форма), 1.49 т (3Н, $\underline{CH_3CH_2O}$, $J_{HH}=7.39$ Гц, А-форма), 2.20 с (3Н, CH_3 , В-форма), 2.58 с (3Н, CH_3 , А-форма), 2.68 с (3Н, CH_3 , С-форма), 4.34 кв (2Н, CH_3CH_2O , $J_{HH}=7.53$ Гц, С-форма), 4.49 кв (2Н, CH_3CH_2O , $J_{HH}=7.53$ Гц, В-форма), 4.55 кв (2Н, CH_3CH_2O , $J_{HH}=7.53$ Гц, А-форма), 6.28 д (2Н, 4- $NO_2C_6H_4$, $J_{HH}=9.46$ Гц, С-форма), 7.19 д (2Н, 4- $NO_2C_6H_4$,

$J_{HH}=9.46$ Гц, В-форма), 7.49 д (2Н, 4- $NO_2C_6H_4$, $J_{HH}=9.46$ Гц, С-форма), 8.04 д (2Н, 4- $NO_2C_6H_4$, $J_{HH}=9.46$ Гц, А-форма), 8.20 д (2Н, 4- $NO_2C_6H_4$, $J_{HH}=9.46$ Гц, В-форма), 8.39 д (2Н, 4- $NO_2C_6H_4$, $J_{HH}=9.46$ Гц, А-форма). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3109, 2987 ν_{CH} , 1728 $\nu_{C=O}$, 1593, 1523 $\nu_{CC} + \nu_{N=N} + \nu_{asNO_2}$, 1348, 1313 ν_{sNO_2} , 1207, 1107 ν_{C-O-C} 850, 750, 696 $\delta_{пл}$ СН. Масс-спектр (ESI-LCMS): m/z 305.0883 $[M + H]^+$ (вычислено для $C_{13}H_{13}N_4O_5$: 305.0880); 327.0707 $[M + Na]^+$ (вычислено для $C_{13}H_{12}N_2O_4Na$: 327.0700).

Этиловый эфир 4-(4-нитрофенил)диазо-5-этилизоксазол-3-карбоновой кислоты (2б). Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 1.28 т (3Н, $\underline{CH_3CH_2O}$, $J_{HH}=7.53$ Гц, В-форма), 1.32 т (3Н, $\underline{CH_3CH_2O}$, $J_{HH}=7.53$ Гц, А-форма), 1.42 т (3Н, $\underline{CH_3CH_2O}$, $J_{HH}=7.36$ Гц, В-форма), 1.48 т (3Н, $\underline{CH_3CH_2O}$, $J_{HH}=7.36$ Гц, А-форма), 3.01 кв (2Н, CH_3CH_2O , $J_{HH}=7.66$ Гц, А-форма), 3.26 кв (2Н, CH_3CH_2O , $J_{HH}=7.66$ Гц, В-форма), 4.49 кв (2Н, CH_3CH_2O , $J_{HH}=7.40$ Гц, В-форма), 4.55 кв (3Н, CH_3CH_2O , $J_{HH}=7.40$ Гц, А-форма), 7.09 д (2Н, 4- $NO_2C_6H_4$, $J_{HH}=9.36$ Гц, В-форма), 8.04 д (2Н, 4- $NO_2C_6H_4$, $J_{HH}=9.36$ Гц, А-форма), 8.36 д (2Н, 4- $NO_2C_6H_4$, $J_{HH}=9.36$ Гц, В-форма), 8.40 д (2Н, 4- $NO_2C_6H_4$, $J_{HH}=9.36$ Гц, А-форма). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3076, 2976 ν_{CH} , 1732 $\nu_{C=O}$, 1593, 1525 $\nu_{CC} + \nu_{N=N} + \nu_{asNO_2}$, 1348 ν_{sNO_2} , 1298, 1201, 1029 ν_{C-O-C} 852 $\delta_{пл}$ СН. Масс-спектр (ESI-LCMS): m/z 319.1039 $[M + H]^+$ (вычислено для $C_{14}H_{15}N_4O_5$: 319.1037); 341.0854 $[M + Na]^+$ (вычислено для $C_{14}H_{14}N_4O_5Na$: 341.0856).

Этиловый эфир 4-(4-нитрофенил)диазо-5-(2-фурил)изоксазол-3-карбоновой кислоты (2в). Спектр ЯМР ^1H ($DMCO-d_6$), δ , м.д.: 1.05 т (3Н, $\underline{CH_3CH_2O}$, $J_{HH}=7.35$ Гц, D-форма), 1.17 т (3Н, $\underline{CH_3CH_2O}$, $J_{HH}=7.35$ Гц, В-форма), 1.24 т (3Н, $\underline{CH_3CH_2O}$, $J_{HH}=7.35$ Гц, С-форма), 1.33 т (3Н, $\underline{CH_3CH_2O}$, $J_{HH}=7.35$ Гц, А-форма), 4.17 кв (2Н, CH_3CH_2O , $J_{HH}=7.44$ Гц, D-форма), 4.26 кв (2Н, CH_3CH_2O , $J_{HH}=7.44$ Гц, В-форма), 4.43 кв (2Н, CH_3CH_2O , $J_{HH}=7.44$ Гц, С-форма), 4.48 кв (2Н, CH_3CH_2O , $J_{HH}=7.44$ Гц, А-форма), 6.75-6.79 м (1Н, C_4H_3O , С-форма), 6.80-6.83 м (1Н, C_4H_3O , В-форма), 6.85-6.89 м (1Н, C_4H_3O , D-форма), 6.96 м (1Н, C_4H_3O , А-форма), 7.32-8.41 м (4Н, 4- $NO_2C_6H_4$, В, С, D-формы + 2Н, C_4H_3O А, В, С, D-формы), 8.08 д (2Н, 4- $NO_2C_6H_4$, $J_{HH}=9.10$ Гц, А-форма), 8.43 д (2Н, 4- $NO_2C_6H_4$, $J_{HH}=9.10$ Гц, А-форма). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2993 ν_{CH} , 1741 $\nu_{C=O}$, 1610, 1589, 1521, 1494 $\nu_{CC} + \nu_{N=N} + \nu_{asNO_2}$, 1348 ν_{sNO_2} , 1105 ν_{C-O-C} 852, 769 $\delta_{пл}$ СН. Масс-спектр (ESI-LCMS): m/z 357.0833 $[M + H]^+$ (вычислено для $C_{16}H_{13}N_4O_6$: 357.0830); 379.0647 $[M + Na]^+$ (вычислено для $C_{16}H_{13}N_4O_6Na$: 379.0649).

Этиловый эфир 4-(4-нитрофенил)диазо-5-фенилизоксазол-3-карбоновой кислоты (2г). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.24 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J_{\text{HH}}=7.14$ Гц), 3.73 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J_{\text{HH}}=7.39$ Гц), 7.66-7.74 м + 8.47-8.55 м (3H, C_6H_5), 7.80 д (2H, 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $J_{\text{HH}}=9.10$ Гц), 7.96 д (1H, C_6H_5 , $J_{\text{HH}}=8.74$ Гц), 8.31 д (1H, C_6H_5 , $J_{\text{HH}}=8.74$ Гц), 8.37 д (2H, 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $J_{\text{HH}}=9.10$ Гц). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3089, 2924 ν_{CH} , 1741 $\nu_{\text{C=O}}$, 1597, 1516 ν_{CC} + $\nu_{\text{N=N}}$ + ν_{asNO_2} , 1348 ν_{sNO_2} , 1109 $\nu_{\text{C-O-C}}$ 854, 732 δ_{nl} CH. Найдено, %: C 58.98; H 3.86; N 15.32 $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_5$. Вычислено, %: C 59.01; H 3.82; N 15.30.

Этиловый эфир 4-(4-метилфенил)диазо-5-фенилизоксазол-3-карбоновой кислоты (2д). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.24 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J_{\text{HH}}=7.21$ Гц, В-форма), 1.38 т (3H,

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J_{\text{HH}}=7.21$ Гц, А-форма), 2.34 с (3H, CH_3 в 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, В-форма); 2.44 с (3H, CH_3 в 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, А-форма), 4.42 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J_{\text{HH}}=7.30$ Гц, В-форма), 4.47 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J_{\text{HH}}=7.30$ Гц, А-форма), 7.19 д (2H, 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $J_{\text{HH}}=7.34$ Гц, В-форма), 7.30 д (2H, 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $J_{\text{HH}}=8.96$ Гц, А-форма), 7.43-7.50 м (2H, C_6H_5 , В-форма), 7.52-7.60 м (2H, C_6H_5 , А-форма + 2H, 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, В-форма), 7.73 д (2H, 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $J_{\text{HH}}=8.96$ Гц, А-форма), 8.22-8.28 м (6H, C_6H_5 , А, В-формы). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3034 ν_{CH} , 1699 $\nu_{\text{C=O}}$, 1614, 1585, 1510, 1435 ν_{CC} + $\nu_{\text{N=N}}$, 1199 $\nu_{\text{C-O-C}}$ 866, 775, 765 δ_{nl} CH. Масс-спектр (ESI-LCMS): m/z 336.1348 $[\text{M} + \text{H}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_3$: 336.1343); 358.1159 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3\text{Na}$: 358.1162).

Литература

1. Галенко А.В., Хлебников А.Ф., Новиков М.С., Пакальнис В.В., Ростовский Н.В. Последние достижения химии изоксазола // Успехи химии. – 2015. – Т.84, №4. – С. 335-377.
2. Бондаренко О.Б., Зык Н.В. Основные направления и последние тенденции в синтезе и применении изоксазолов // ХГС. – 2020. – Т.56, №6. – С.694-707.
3. Демина О.В., Лаптев А.В., Лукин А.Ю., Беликов Н.Е., Звездин К.В., Фомин М.А., Ходонов А.А., Варфоломеев С.Д., Швеи В.И. Синтез новых 3,5-замещенных изоксазолов с потенциальной антиагрегационной активностью // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. – 2010. – Т.5, №6. – С.47-51.
4. Egorova A., Kazakova E., Jahn B., Ekins S., Makarov V., Schmidtke M. Novel pleconaril derivatives: Influence of substituents in the isoxazole and phenyl rings on the antiviral activity against enteroviruses // Eur. J. Med. Chem. – 2020. – V.188, art.112007.
5. Левенец Т. В., Козьминных В. О. Взаимодействие 3-арилгидразоно-2,4-диоксобутаноатов с гидразин-гидратом // ЖОХ. – 2018. – Т.88, №6. – С.909-913.

References

1. Galenko A.V., Khlebnikov A.F., Novikov M.S., Pakalnis V.V., Rostovskii N.V. [Recent advances in isoxazole chemistry]. *Russian Chemical Reviews*, 2015, vol.84, no.4, pp.335-377.
2. Bondarenko O.B., Zyk N.V. [The main directions and recent trends in the synthesis and use of isoxazoles]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2020, vol.56, no.6, pp.694-707.
3. Demina O.V., Laptev A.V., Lukin A.U., Belikov N.E., Zvezdin K.V., Fomin M.A., Khodonov A.A., Varfolomeev S.D., Shvets V.I. *Sintez novykh 3,5-zameshhennykh izoksazolov s potentsial'noy antiagregatsionnoy aktivnost'yu* [Synthesis of new 3,5-substituted isoxazole derivatives possessing potential anti-aggregative activity]. *Vestnik MITKHT im. M. V. Lomonosova* [Bulletin of MITHT named after M.V. Lomonosov], 2010, vol.5, no.6, pp.47-51.
4. Egorova A., Kazakova E., Jahn B., Ekins S., Makarov V., Schmidtke M. [Novel pleconaril derivatives: Influence of substituents in the isoxazole and phenyl rings on the antiviral activity against enteroviruses]. *Eur. J. Med. Chem.*, 2020, vol.188, art.112007.
5. Levenets T.V., Koz'minykh V.O. [Reactions of 3-arylhydrazono-2,4-dioxobutanoates with hydrazine hydrate]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2018, vol.88, no.6, pp.1090-1094.

С. Г. Кошель (д.х.н., проф.) ^{1а}, Н. В. Лебедева (к.х.н., доц.) ^{1б}, В. В. Плахтинский (д.х.н., проф.) ^{1в},
С. З. Калаева (к.т.н., зав. каф.) ^{1а}, Т. Д. Хлебникова (д.х.н., проф.) ²

СИНТЕЗ ЦИКЛОГЕКСИЛБЕНЗОЛОВ – ПОЛУПРОДУКТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРФЕНИЛА

¹ Ярославский государственный технический университет,
^а кафедры охраны труда и природы, ^б кафедра общей и физической химии,
^в кафедра органической и аналитической химии
150023, г. Ярославль, Московский пр., 88; e-mail: koshel_sergei_62@mail.ru

² Уфимский государственный нефтяной технический университет, кафедра прикладной экологии
450064, г. Уфа, Космонавтов, 1; e-mail: khlebnikovat@mail.ru

S. G. Koshel' ¹, N. V. Lebedeva ¹, V. V. Plakhtinskiy ¹, S. Z. Kalaeva ¹, T. D. Khlebnikova ²

SYNTHESIS OF CYCLOHEXYLBENZENES AS SEMI-PRODUCTS FOR OBTAINING TERPHENYL

¹ 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

Рассмотрен метод получения циклогексилбензолов как исходных продуктов для синтеза терфенила на основе доступного нефтехимического сырья – бензола и циклогексанола. Отмечено, что ключевой стадией представленной схемы является циклоалкилирование бензола с образованием дициклогексилбензолов (ДЦГБ), из которых путем каталитического дегидрирования может быть получен терфенил. Варьированием мольного соотношения реагентов удалось увеличить выход ДЦГБ с 7 до 44 %. С использованием методов теоретической органической химии предложена трактовка механизма образования промежуточных продуктов, в том числе тризамещенного циклогексилбензола, в связи с образованием которого в рамках полумпирического квантово-химического метода PM3 (MORAS) был выполнен анализ реакционной способности, показавший, значительную разницу в скорости протекания реакции замещения в бензоле, в циклогексилбензоле и дициклогексилбензоле.

Ключевые слова: бензол; *n*-дициклогексилбензол; индекс реакционной способности; терфенил; фенилциклогексан; циклоалкилирование; циклогексанол.

A method for obtaining cyclohexylbenzenes as starting products for the synthesis of terphenyl based on available petrochemical raw materials – benzene and cyclohexanol – is considered. It is noted that the key stage of the presented scheme is the cycloalkylation of benzene to form dicyclohexylbenzenes (DCHB), from which terphenyl can be obtained by catalytic dehydrogenation. By varying the molar ratio of the reagents, the yield of DCHB was increased from 7 to 44 %. Using methods of theoretical organic chemistry, an interpretation of the mechanism of formation of intermediate products, including trisubstituted cyclohexylbenzene, was proposed, in connection with the formation of which, within the framework of the semi-empirical quantum chemical method PM3 (MORAS), an analysis of reactivity was performed, which showed a significant difference in the rate of substitution reaction in benzene, cyclohexylbenzene and dicyclohexylbenzene. A method for obtaining terphenyl based on available petrochemical raw materials is considered. It is noted that the key step of the presented scheme is the cycloalkylation of benzene. Using the methods of theoretical organic chemistry, an interpretation of the mechanism of formation of intermediate products is proposed.

Key words: benzene; cycloalkylation; cyclohexanol; *p*-dicyclohexylbenzene; phenylcyclohexane; reactivity index; terphenyl.

Способы получения терфенила и его возможные превращения неизменно привлекают внимание исследователей. Различные изомеры терфенила применяются в качестве высокотемпературных теплоносителей ¹, а также в производстве люминофоров и сцинтиляционных устройств ²⁻⁴. Система дициклогексилбензол (ДЦГБ)–терфенил может использоваться в качестве композиционного каталитического материала для накопления и хранения водорода ⁵. К сожалению, используемые методы получения терфенила имеют ряд недостатков: многостадийность, недостаточный выход, использование труднодоступных и дорогих реагентов. Нами в течение многих лет разрабатывается метод получения терфенила на основе доступного нефтехимического сырья – бензола и циклогексанола ⁶.

Материалы и методы исследования

Реакция алкилирования бензола циклогексаноном проводилась в 4-х-горлой колбе, снабженной термометром, мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником и. В колбу загружали бензол, серную кислоту и в течение часа при температуре 0–10 °С прикапывали циклогексаноном. После прибавления расчетного количества реагента, смесь выдерживали при этой температуре 2 ч. Затем углеводородный слой отделяли с помощью делительной воронки от сернокислотного и промывали до нейтральной среды дистиллированной водой.

Для дальнейшего использования в процессе дегидрирования производили дополнительную щелочную очистку полученного алкилата. В 3-х-горлую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром и мешалкой, загружали полученный ранее углеводородный слой, добавляли 40%-ный водный раствор NaOH в количестве 5% от массы бензола, нагревали смесь до 80 °С и перемешивали в течение 2-х ч. Затем углеводородный

слой отделяли, промывали до нейтральной реакции дистиллированной водой и сушили над CaCl₂.

Из полученных продуктов реакции под вакуумом отгоняли бензол и фенилциклогексан (ФЦГ). После охлаждения оставшейся части реакционной смеси и кристаллизации из нее п-дициклогексилбензола отделяли его фильтрованием, затем промывали небольшим количеством растворителя, перекристаллизовывали из ацетона и сушили в сушильном шкафу.

Выделенный ФЦГ представляет собой бесцветную жидкость с $T_{\text{кип}} = 238\text{--}240\text{ }^{\circ}\text{C}$, ИК-спектр характеристические полосы, см⁻¹: 3026 (С–Н связей в ароматических соединениях); 2924, 2851 (CH₂ в циклогексильном кольце); 698, 753 (монозамещение в бензольном кольце).

n-Дициклогексилбензол – белое кристаллическое вещество с $T_{\text{пл}} = 100\text{--}101\text{ }^{\circ}\text{C}$, ИК-спектр характеристические полосы, см⁻¹: 1447 и 1460 (валентным колебаниям ароматического кольца); 819 (1,4-замещение).

Реакционная смесь ди- и тризамещенного бензола ИК-спектр характеристические полосы, см⁻¹: 999 (1,2,4-замещение); 819 (1,4-замещение).

ИК-спектры ФЦГ и *n*-дициклогексилбензола записывали на приборе Фурье RX-1 «Perkin-Elmer» с длиной волны 700–4000 см⁻¹. Образцы анализировались в виде микрослоя и в вазелиновом масле.

Результаты и их обсуждение

Разрабатываемый способ получения терфенила иллюстрируется схемой 1.

Основной стадией в данной схеме является алкилирование бензола циклогексаноном. Установлено, что проведение реакции при мольном соотношении бензол : циклогексаноном : серная кислота = 3:1:3 приводит к образованию фенилциклогексана с выходом 75% и смеси изомерных дициклогексилбензолов (ДЦГБ) с суммарным выходом

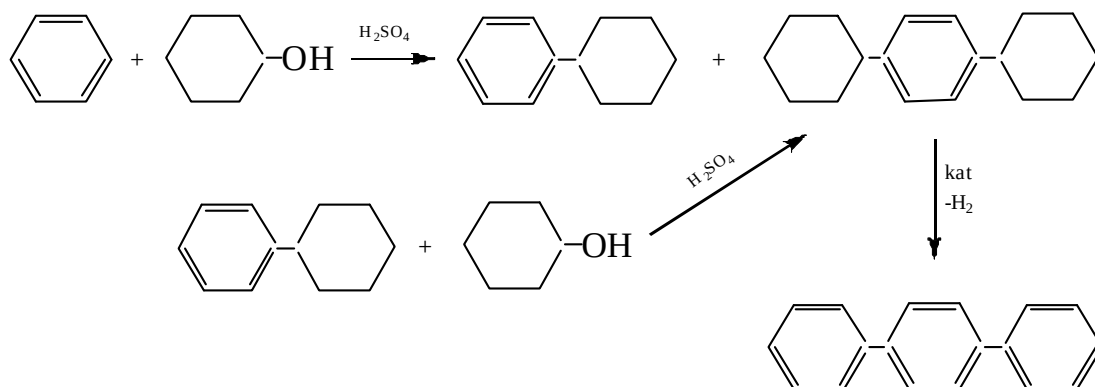


Схема 1

7%, содержащей в основном *n*-дициклогексилбензол. Стремясь повысить выход ДЦГБ, мы провели серию опытов по варьированию соотношения исходных реагентов. Показано, что снижение доли бензола и проведение синтеза при соотношении бензол:циклогексанол:серная кислота = 2:1:3 и 1:1:3 привело к увеличению выхода дизамещенного продукта до 11 и 15 % соответственно. При соотношении реагентов 1:2:4 и 1:2:8 выход ДЦГБ возрастает до 36 и 44 %. При таком соотношении реагентов наблюдалось образование и тризамещенного циклогексилбензола (на схеме 1 данный продукт не приведен).

Факт образования структур с тремя циклогексановыми фрагментами в молекуле бензола представляется достаточно интересным, в связи с чем в рамках полуэмпирического квантово-химического метода PM3 (МОРАС) был выполнен следующий анализ.

Индексом реакционной способности (ИРС) может служить величина энергии локализации $\Delta\Delta H$ ⁷, она характеризует относительную стабильность промежуточной частицы:

$$\Delta\Delta H = \sum \Delta H_{f\text{ ИС}} - \sum \Delta H_{f\text{ ПЧ}},$$

где $\sum \Delta H_{f\text{ ИС}}$ и $\sum \Delta H_{f\text{ ПЧ}}$ – суммарные энтальпии образования исходной системы (ИС) и промежуточных частиц (ПЧ) соответственно.

Она рассчитывается из энтальпий образования ΔH_f исходных углеводородов **1**, **3**, **4**, карбокатиона **2** и возможных активированных комплексов

(схема 2), в нашем случае σ -комплексов (σ -К) в реакции типа S_EAr .

Принимая допущение, что энтальпия образования ПЧ близка к энергии активации данной реакции, значения разности энтальпий образования ИС и ПЧ близки к значениям энергий активации родственных реакций (или, по крайней мере, пропорциональны им) (рис. 1), можно использовать этот ИРС при обсуждении реакционной способности^{7,8}.

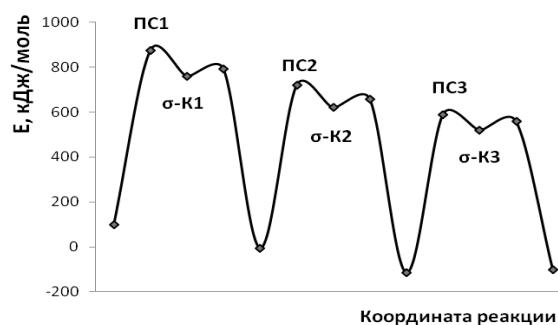


Рис. 1. Энергетическая диаграмма реакции алкилирования бензола циклогексанолом

В сопряженных (ароматических) системах энергия локализации характеризует потерю энергии сопряжения при переходе от ИС к ПЧ. Чем меньше $\Delta\Delta H$, тем легче образуется ПЧ, и, соответственно, тем выше реакционная способность (РС) субстрата (реагента).

Энтальпии образования ΔH_f субстратов **1–3** и промежуточных частиц – σ -К рассчитывались полуэмпирическим методом PM3 (МОРАС) с

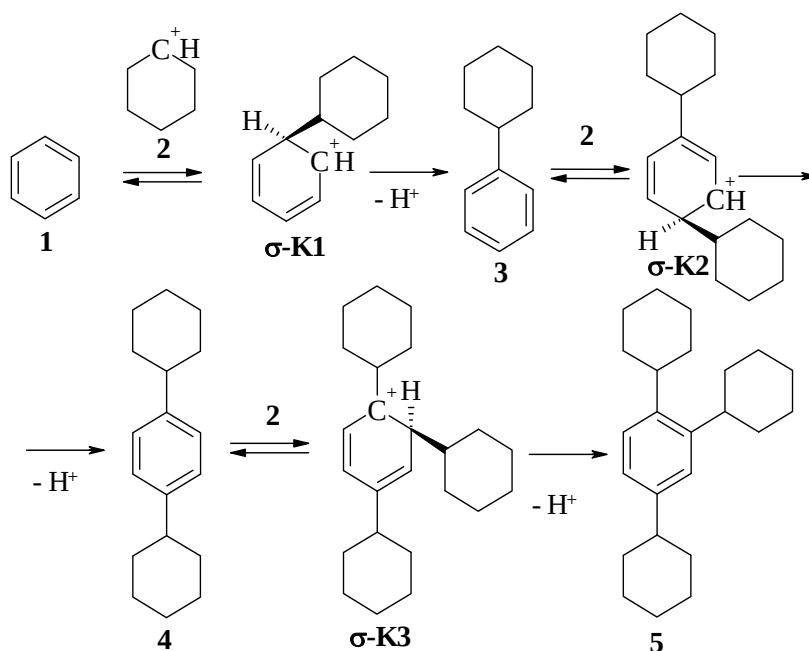


Схема 2

полной оптимизацией геометрии в газофазном приближении^{8,9}. Результаты расчетов были перенесены на реакцию в растворе при допущении, что изменение энергии сольватации сравниваемых систем одинаковы (или меняются пропорционально) на всем пути реакции (табл. 1).

Таблица 1

Энтальпии образования субстратов, промежуточных частиц и энергии локализации промежуточной частицы

Соединение, частица	ΔH_f , кДж/моль	$\Delta \Delta H$, кДж/моль
1	97.85	
2	778.22	1 стадия
σ-K1	792.40	-83.67
3	-5.38	2 стадия
σ-K2	658.55	-114.29
4	-114.92	3 стадия
σ-K3	558.06	-105.31

Литература

1. Чететкин А.В. Высокотемпературные теплоносители. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1962. – 424 с.
2. Прайд И., Коуэн Дж., Кан П. Мономеры для поликонденсации. – М.: Мир, 1976. – 622 с.
3. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. – М.: Химия, 1984. – 336 с.
4. Волохина А.В., Годовский Ю.К., Кудрявцев Г.И., Куличихин В.Г. Жидкокристаллические полимеры. – М.: Химия, 1988. – 416 с.
5. Патент РФ №2281154. Каталитический композиционный материал для хранения водорода и способ хранения водорода в каталитических системах на основе реакций гидрирования-дегидрирования органических соединений / Богдан В.И., Кустов Л.М., Кустов А.Л., Тарасов А.Л. // Б.И. – 2006. – №22.
6. Постнова М.В., Кошель С.Г., Лебедева Н.В., Кошель Г.Н., Кузнецова Е.А. Синтез циклогексилфенолов // ЖОрХ. – 2003. – Т.39, №10. – С.1487-1489.
7. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. – Л.: Химия, 1991. – 558 с.
8. Горелик М.В., Эфрос Л.С. Основы химии и технологии ароматических соединений. – М.: Химия, 1992. – 640 с.
9. Овчинников К.Л., Плахтинский В.В., Колобов А.В. Использование полуэмпирических квантово-химических методов для исследования органических соединений и механизмов реакций. – Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2008. – 26 с.

Из приведенных данных следует, что замещение в циклогексилбензоле **3** должно протекать быстрее, чем в бензоле **1** (**σ -K2** стабильнее, чем **σ -K1**), замещение в дицилогексилбензоле **4** медленнее, чем в циклогексилбензоле (видимо, проявляются стерические препятствия), но быстрее, чем в бензоле.

References

1. Chechetkin A.V. *Vysokotemperaturnye teplonositeli* [High temperature coolants]. Moscow-Leningrad, Gosenergoizdat Publ., 1962, 424 p.
2. Prajd I., Kouen Dzh., Kan P. *Monomery dlya polikondensatsii* [Monomers for polycondensation]. Moscow, Mir Publ., 1976, 622 p.
3. Krasovickij B.M., Bolotin B.M. *Organicheskie lyuminofovy* [Organic phosphors]. Moscow, Khimiya Publ., 1984, 336 p.
4. Volohina A.V., Godovskiy Yu.K., Kudryavtsev G.I., Kulichihin V.G.. *Zhidkokristallicheskie polimery* [Liquid crystal polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 1988, 416 p.
5. Bogdan V.I., Kustov L.M., Kustov A.L., Tarasov A.L. *Kataliticheskiy kompozitnyy material dlya khraneniya vodoroda i sposob khraneniya vodoroda v kataliticheskikh sistemakh na osnove reaktsiy gidrirovaniya-degidrirovaniya organicheskikh soedineniy* [Catalytic composite material for hydrogen storage and method for hydrogen storage in catalytic systems based on hydrogenation-dehydrogenation reactions of organic compounds]. Patent RF no.2281154, 2004.
6. 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.
7. Dneprovskiy A.S., Temnikova T.I. *Teoreticheskie osnovy organicheskoy khimii* [Theoretical Foundations of Organic Chemistry]. Leningrad, Khimiya, 1991, 558 p.
8. Gorelik M.V., Efros L.S. *Osnovy khimii i tekhnologii aromaticeskikh soedineniy* [Fundamentals of chemistry and technology of aromatic compounds]. Moscow, Khimiya Publ., 1992, 640 p.
9. Ovchinnikov K.L., Plakhtinskiy V.V., Kolobov A.V. *Ispolzovanie poluempiricheskikh kvantovo-khimicheskikh metodov dlya issledovaniya organicheskikh soedineniy i mekhanizmov reaktsiy* [Use of semi-empirical quantum chemical methods to study organic compounds and reaction mechanisms]. Jaroslavl', Jaroslavskiy gosudarstvennyi tekhnicheskii universitet Publ., 2008, 26 p.

Г. Н. Кадикова (к.х.н., с.н.с., зав.лаб.)

КАТАЛИЗИРУЕМОЕ КОМПЛЕКСАМИ КОБАЛЬТА (II) [6 π +2 π] ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ АЛКИНОВ К N-КАРБОХОЛЕСТЕРОКСИАЗЕПИНУ

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, лаборатория каталитического синтеза
450075, г. Уфа, пр. Октября 141; e-mail: Kad.Gulnara@gmail.com

G. N. Kadikova

[6 π +2 π] CYCLOADDITION OF ALKYNES TO N-CARBOCHOLESTEROXYAZEPINE CATALYZED BY COBALT (II) COMPLEXES

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences
141, Prospekt Oktyabrya Str., 450075, Ufa, Russia; e-mail: Kad.Gulnara@gmail.com

Впервые реализован комплекс исследований по изучению каталитической циклодимеризации N-карбохолестероксиазепина с алкинами под действием каталитических систем на основе соединений кобальта (II) $\text{CoX}_2(\text{Y})/\text{Z}/\text{ZnI}_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{Cl}$, OAc ; $\text{Y} = \text{dppe}, \text{dppm}, \text{dppp}, \text{dppb}, \text{Ph}_3\text{P}, \text{P}(\text{OPr}^i)_3, \text{P}(\text{OPh})_3$; $\text{Z} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{In}, \text{Bu}_4\text{NBH}_4$). Реакция проходит по пути [6 π +2 π] циклоприсоединения с образованием биологически активных холестерил-замещенных 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов с выходами 19–95 %. В результате анализа одно- и двумерных спектров ЯМР обнаружено, что аддукты формируются в виде двух (N-(CO)O-холестерил) поворотных изомеров в соотношении 1:1. Изомеры возникают в результате затрудненного вращения заместителя вокруг CN связи.

Ключевые слова: 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триены; алкины; биологически активные соединения; металлокомплексный катализ; [6 π +2 π] циклодимеризация; N-карбохолестероксиазепин; соединения кобальта(II).

Исследование выполнено в рамках государственного задания (FMRS-2022-0075). Структурные исследования проведены в Региональном Центре коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН, Отделение – Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН.

Гетероциклические соединения с гомотропановым (9-азабицикло[4.2.1]нонановым) остовом являются объектом пристального изучения многих современных химиков-синтетиков во многом благодаря их ярко выраженной и разноплановой

For the first time, a complex of studies on the study of the catalytic cyclocodimerization of N-carbocholesteroxyazepine with alkynes under the action of catalytic systems based on cobalt (II) compounds $\text{CoX}_2(\text{Y})/\text{Z}/\text{ZnI}_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{Cl}, \text{OAc}$; $\text{Y} = \text{dppe}, \text{dppm}, \text{dppp}, \text{dppb}, \text{Ph}_3\text{P}, \text{P}(\text{OPr}^i)_3, \text{P}(\text{OPh})_3$; $\text{Z} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{In}, \text{Bu}_4\text{NBH}_4$). The reaction proceeds along the [6 π +2 π] cycloaddition pathway with the formation of biologically active cholesteryl-substituted 9-azabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trienes in 19–95 % yields. As a result of the analysis of one- and two-dimensional NMR spectra, it was found that the adducts are formed in the form of two (N-(CO)O-cholesteryl) rotational isomers in a ratio of 1:1. Isomers result from hindered rotation of the substituent around the CN bond.

Key words: alkyne; 9-azabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trienes; biologically active compounds; cobalt(II) compounds; [6 π +2 π] cyclocodimerization; metal complex catalysis; N-carbocholesteroxyazepine.

The study was carried out as part of the state assignment (FMRS-2022-0075). The structural studies of the synthesized compounds were performed with the use of Collective Usage Centre «Agidel» at the Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences.

биологической активности¹. Некоторые производные 9-азабицикло[4.2.1]нонанов могут рассматриваться в качестве потенциальных лекарственных средств для лечения тяжелых неврологических расстройств^{2–4}. Кроме того, 9-азабицикло[4.2.1]нонановый остов является ключевым структурным компонентом важных природных и

Дата поступления 18.04.23

синтетических алкалоидов ⁵⁻⁸, обладающих свойствами агонистов никотиновых ацетилхолиновых рецепторов в нервной системе ⁹⁻¹³.

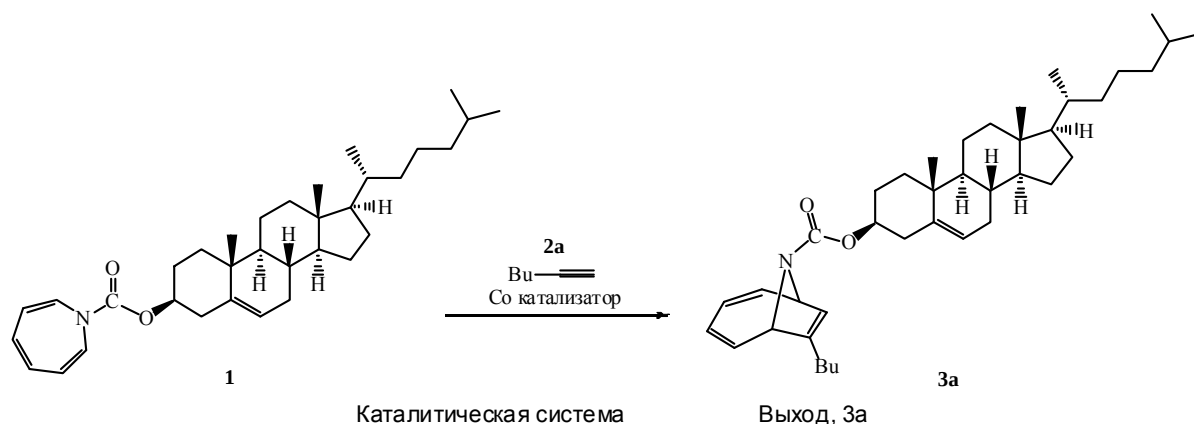
Согласно данным мировой литературы, эффективный метод синтеза 9-азабицикло[4.2.1]нонади(три)енов основан на реакциях циклосодимеризации азепинов с использованием комплексов переходных металлов ¹⁴. Однако данные превращения изучены довольно поверхностно и представлены в публикациях, посвященных фотохимическим реакциям циклоприсоединения олефинов и ацетиленов к трикарбонил(η^6 -N-карбоалкоксиазепин)хром(0) ¹⁵⁻¹⁹ и трикарбонил(η^6 -N-цианоазепин)хром(0) ²⁰. При этом в литературе практически отсутствуют сведения о каталитических реакциях циклоприсоединения азепинов, за исключением двух примеров Cr(0)-катализируемого взаимодействия N-карбометоксиазепина ¹⁷ и N-карбэтоксиазепина ²¹ с этилакрилатом.

Ранее мы сообщали ^{22, 23} о разработке эффективного одnoreакторного метода синтеза замещенных 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов и 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4-диенов на основе кобальт(I)-катализируемого циклоприсоединения алкинов, 1,3-диенов и 1,2-диенов к N-карбэтокси(феноксид)азепинам.

С целью дальнейшего развития перспективного направления по получению новых биологически активных 9-азабицикло[4.2.1]нонанов мы поставили перед собой задачу синтеза 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов, содержащих в своей молекуле фрагмент природного соединения холестерина, с использованием реакции каталитической циклосодимеризации N-карбохолестероксиазепина с алкинами.

Первоначально на примере взаимодействия N-карбохолестероксиазепина **1** с гексином-1 **2a** мы изучили каталитическую активность соединений кобальта(II) в данной реакции, а также влияние природы лиганда и восстановителя на выход целевого циклоаддукта **3a** (схема 1).

Установлено, что в реакции циклоприсоединения гексина-1 к N-карбохолестероксиазепину в качестве катализатора могут быть использованы бромид кобальта (II) (95%, **3a**), иодид кобальта (II) (89%, **3a**), хлорид кобальта (II) (86%, **3a**) и ацетат кобальта (II) (87%, **3a**). Наиболее активным лигандом является dppe (95%, **3a**), в то время как использование dppm (31%, **3a**), dppp (45%, **3a**), dppb (23%, **3a**), Ph₃P (19%, **3a**), P(OPrⁱ)₃ (21%, **3a**) и P(OPh)₃ (20%, **3a**) приводит к образованию аддуктов **3** с меньшим выходом (схема 1). В качестве вос-



CoBr ₂ (dppe)/Zn/ZnI ₂	95
CoI ₂ (dppe)/Zn/ZnI ₂	89
CoCl ₂ (dppe)/Zn/ZnI ₂	86
Co(OAc) ₂ (dppe)/Zn/ZnI ₂	87
CoBr ₂ (dppm)/Zn/ZnI ₂	31
CoBr ₂ (dppp)/Zn/ZnI ₂	45
CoBr ₂ (dppb)/Zn/ZnI ₂	23
CoBr ₂ (Ph ₃ P)/Zn/ZnI ₂	19
CoBr ₂ (P(OPr ⁱ) ₃)/Zn/ZnI ₂	21
CoBr ₂ (P(OPh) ₃)/Zn/ZnI ₂	20
CoBr ₂ (P(o-Tol) ₃)/Zn/ZnI ₂	-
CoBr ₂ (P(Cy) ₃)/Zn/ZnI ₂	-
CoBr ₂ (SPhos)/Zn/ZnI ₂	-
CoBr ₂ (dppe)/In/InCl ₃	83
CoBr ₂ (dppe)/In/InCl ₃	-
CoBr ₂ (dppe)/Bu ₄ NBH ₄ /ZnI ₂	80
CoBr ₂ (dppe)/Mg/ZnI ₂	86

Схема 1

становителя наряду с Zn активность проявили Mg (86%, **3a**), In (83%, **3a**), а также Bu_4NBH_4 (80%, **3a**).

Дальнейшие исследования показали, что в результате циклосодимеризации алкинов **2b-d** с N-карбохолестероксиазепином **1** под действием каталитической системы $\text{CoBr}_2(\text{dppe})/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$ в разработанных условиях (10% мол. CoBr_2 , 30% мол. Zn, 20% мол. ZnI_2 , 1,2-дихлорэтан в качестве растворителя) в течение 20 ч при 60 °C образуются замещенные 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триены **3b-d** с выходами 90–93 % (схема 2). Аддукты образуются в виде двух (N-(CO)O-холестерил) поворотных изомеров ^{16, 17, 22, 23} в соотношении 1:1, которые возникают за счет затрудненного вращения заместителя вокруг CN связи.

Таким образом, впервые изучены реакции $[6\pi+2\pi]$ циклосодимеризации N-карбохолестероксиазепина с терминальными алкинами под действием каталитических систем на основе соединений кобальта (II) $\text{CoX}_2(\text{Y})/\text{Z}/\text{ZnI}_2$ (X = Br, I, Cl, OAc; Y = dppe, dppm, dppp, dppb, Ph_3P , $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$, $\text{P}(\text{OPh})_3$; Z = Zn, Mg, In, Bu_4NBH_4) с образованием замещенных 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов с высокими выходами (19–95 %). Благодаря 9-азабицикло[4.2.1]нонановому каркасу и наличию холестериновой группы в структуре, полученные циклоаддукты перспективны в области разработки инновационных лекарственных препаратов и других практически значимых соединений.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны в CDCl_3 на спектрометре «Bruker Avance-500» (125 МГц для ^{13}C и 500 МГц для ^1H), химические сдвиги даны относительно SiMe_4 . Масс-спектры высокого разрешения (HRMS) измеряли на приборе («MaXis Impact», Bruker) с использованием времяпролет-

ного масс-анализатора (TOF) с ионизацией электрораспылением (ESI).

Реакции каталитического циклоприсоединения проводили в токе сухого аргона. 1,2-Дихлорэтан перегоняли над P_2O_5 . Использовали коммерчески доступные реагенты Acros и Aldrich. $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{dppe})$ синтезирован по методике, описанной в литературе ²⁴.

Циклоприсоединение алкинов к N-карбохолестероксиазепину (общая методика). В сосуд Шленка в атмосфере сухого аргона последовательно загружали 1,2-дихлорэтан (1.5 мл), $\text{CoX}_2(\text{Y})/\text{Z}/\text{ZnI}_2$ (X = Br, I, Cl, OAc; Y = dppe, dppm, dppp, dppb, Ph_3P , $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$, $\text{P}(\text{OPh})_3$; Z = Zn, Mg, In, Bu_4NBH_4) (0.1 ммоль) и порошок металлического цинка (или Mg, In, Bu_4NBH_4) (0.3 ммоль). Смесь перемешивалась при комнатной температуре 2 мин. Затем к смеси последовательно добавили N-карбохолестероксиазепин (0.315 г, 1.0 ммоль), алкин (1.5 ммоль) в 1,2-дихлорэтано (1.5 мл) и сухой ZnI_2 (0.064 г, 0.2 ммоль). После нагревания при 60 °C в течение 20 ч реакционную смесь фильтровали через тонкий слой оксида алюминия, легко летучие растворители удаляли под вакуумом. Остаток хроматографировали на колонке, заполненной силикагелем (петролейный эфир/этилацетат: 5/1).

Холестерил (1S*,6R*)-7-бутил-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат эквивалентно с **Холестерил (1R*,6S*)-7-бутил-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилатом (3a)**

Выход 95% (при использовании каталитической системы $\text{CoBr}_2(\text{dppe})/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$), твердое вещество желтого цвета, $T_{\text{пл.}} = 94\text{--}95\text{ }^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{17} = 17.6$ (с 0.49, CHCl_3), существует в виде двух N-(CO)O-холестерил ротамеров. $R_f = 0.45$ (петролейный эфир/этилацетат 5:1). ^1H ЯМР (500 МГц,

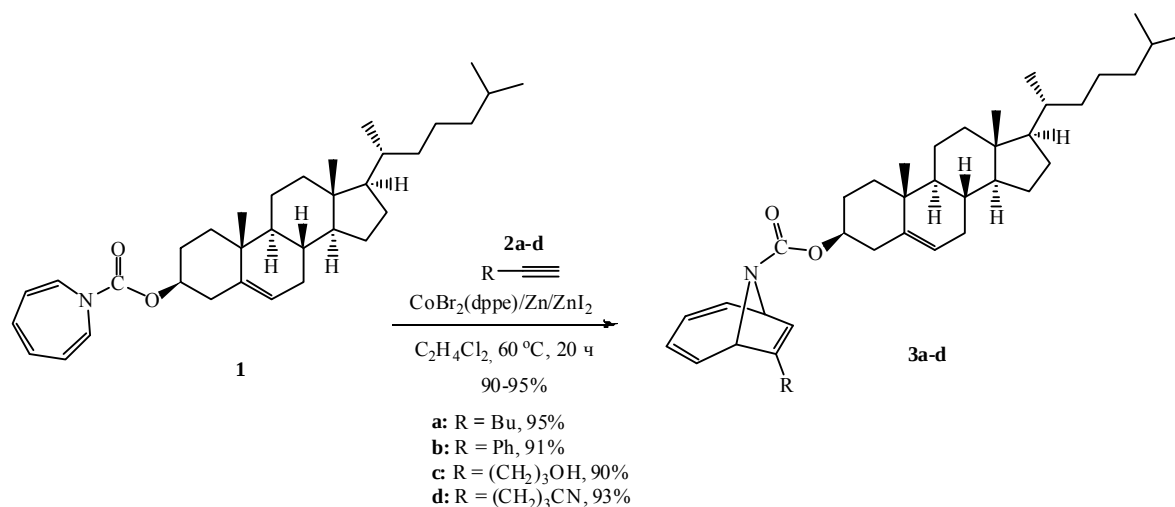


Схема 2

CDCl₃, δ, м.д.): 6.23-6.37 (м, 4H), 5.84-5.99 (м, 4H), 5.33-5.39 (м, 2H), 5.20 (д, J = 11.5 Гц, 2H), 4.94 (д, J = 5.1 Гц, 1H), 4.88 (д, J = 5.1 Гц, 1H), 4.77 (д, J = 3.5 Гц, 1H), 4.73 (д, J = 3.4 Гц, 1H), 4.43-4.52 (м, 2H), 2.23-2.39 (м, 4H), 2.13-2.22 (м, 4H), 1.93-2.05 (м, 4H), 1.76-1.89 (м, 6H), 1.23-1.61 (м, 30H), 1.05-1.22 (м, 14H), 0.99-1.04 (м, 10H), 0.93 (д, J = 6.5 Гц, 8H), 0.90-0.92 (м, 6H), 0.89 (д, J = 2.2 Гц, 6H), 0.88 (д, J = 2.2 Гц, 6H), 0.69 (с, 6H). ¹³C ЯМР (125 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 153.3 (2C), 140.0, 139.9, 138.5 (2C), 138.4 (2C), 137.7, 137.65, 124.5 (2C), 123.4 (2C), 122.4, 122.3, 115.6, 115.5, 74.34, 74.3, 62.3, 62.2, 60.3, 60.2, 56.7 (2C), 56.1 (2C), 50.0 (2C), 42.3 (2C), 39.8 (2C), 39.5 (2C), 38.6, 38.4, 37.0, 36.96, 36.5 (2C), 36.2 (2C), 35.8 (2C), 31.9 (4C), 30.4, 30.3, 28.2 (3C), 28.18, 28.0 (2C), 26.5, 26.4, 24.3 (2C), 23.9 (2C), 22.8 (2C), 22.6 (2C), 22.4, 22.3, 21.0 (2C), 19.4 (2C), 18.7 (2C), 13.9 (2C), 11.9 (2C). HRMS (ESI-TOF): вычислено для C₄₀H₆₁NO₂Na [M + Na]⁺ 610.4600, найдено 610.4606.

Холестерил (1S*,6R*)-7-фенил-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат эквивалентно с **Холестерил (1R*,6S*)-7-фенил-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилатом (3b)**

Выход 91% (при использовании каталитической системы CoBr₂(dppe)/Zn/ZnI₂), твердое вещество желтого цвета, T_{пл.} = 155–156 °C, [α]_D¹⁷ – 18.5 (с 0.18, CHCl₃), существует в виде двух N-(CO)О-холестерил ротамеров. R_f = 0.47 (петroleumный эфир/этилацетат 5:1). ¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 7.47 (д, J = 7.4 Гц, 4H), 7.35 (т, J = 7.5 Гц, 4H), 7.24-7.30 (м, 2H), 6.30-6.47 (м, 4H), 5.88-6.02 (м, 6H), 5.60 (д, J = 4.8 Гц, 1H), 5.53 (д, J = 5.0 Гц, 1H), 5.39 (с, 2H), 5.01 (д, J = 2.3 Гц, 1H), 4.97 (д, J = 2.3 Гц, 1H), 4.47-4.62 (м, 2H), 2.21-2.46 (м, 4H), 1.79-2.08 (м, 10H), 1.24-1.71 (м, 22H), 1.08-1.23 (м, 14H), 0.98-1.07 (м, 10H), 0.94 (д, J = 6.4 Гц, 8H), 0.90 (д, J = 1.3 Гц, 6H), 0.89 (с, 6H), 0.70 (с, 6H). ¹³C ЯМР (125 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 153.4 (2C), 139.9 (2C), 138.9 (2C), 137.2 (2C), 135.4, 135.2, 131.9, 131.7, 128.7 (2C), 128.6 (2C), 127.9 (2C), 126.8 (4C), 124.8 (2C), 124.2 (2C), 122.5, 122.4, 115.6 (2C), 74.6 (2C), 60.9 (2C), 60.7 (2C), 56.7 (2C), 56.1 (2C), 50.00 (2C), 42.3 (2C), 39.8 (2C), 39.5 (2C), 38.6, 38.5, 37.0 (2C), 36.6 (2C), 36.2 (2C), 35.8 (2C), 31.9 (4C), 28.3 (4C), 28.0 (2C), 24.3 (2C), 23.9 (2C), 22.8 (2C), 22.6 (2C), 21.1 (2C), 19.4 (2C), 18.7 (2C), 11.9 (2C). HRMS (ESI-TOF): вычислено для C₄₂H₅₇NO₂Na [M + Na]⁺ 630.4287, найдено 630.4305.

Холестерил (1S*,6R*)-7-(3-гидроксипропил)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат эквивалентно с **Холестерил (1R*,6S*)-7-(3-гидроксипропил)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилатом (3с)**

Выход 90% (при использовании каталитической системы CoBr₂(dppe)/Zn/ZnI₂), твердое вещество желтого цвета, T_{пл.} = 142–143 °C, [α]_D¹⁸ – 17.2 (с 0.49, CHCl₃), существует в виде двух N-(CO)О-холестерил ротамеров. R_f = 0.52 (петroleumный эфир/этилацетат 5:1). ¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 6.20-6.35 (м, 4H), 5.82-5.98 (м, 4H), 5.34 (с, 2H), 5.22 (д, J = 9.0 Гц, 2H), 4.92 (д, J = 4.8 Гц, 1H), 4.88 (д, J = 4.9 Гц, 1H), 4.75 (д, J = 2.8 Гц, 1H), 4.72 (с, 1H), 4.39-4.50 (м, 2H), 3.60 (с, 4H), 2.10-2.37 (м, 8H), 1.91-2.04 (м, 4H), 1.65-1.90 (м, 10H), 1.21-1.60 (м, 22H), 1.04-1.19 (м, 14H), 0.97-1.03 (м, 10H), 0.91 (д, J = 6.4 Гц, 8H), 0.87 (д, J = 1.4 Гц, 6H), 0.86 (д, J = 1.2 Гц, 6H), 0.67 (с, 6H). ¹³C NMR (125 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 153.4 (2C), 139.8 (2C), 138.4 (2C), 138.2 (2C), 136.8, 136.7, 124.7 (2C), 123.5 (2C), 122.4, 122.3, 116.0, 115.8, 74.5 (2C), 62.3 (2C), 62.0, 61.9, 60.3, 60.2, 56.7 (2C), 56.1 (2C), 50.0 (2C), 42.3 (2C), 39.7 (2C), 39.5 (2C), 38.6, 38.4, 37.0, 36.9, 36.5 (2C), 36.2 (2C), 35.8 (2C), 31.9 (2C), 31.86 (2C), 31.0 (2C), 28.2 (4C), 28.0 (2C), 24.3 (2C), 23.8 (2C), 23.1, 23.0, 22.8 (2C), 22.6 (2C), 21.0 (2C), 19.4 (2C), 18.7 (2C), 11.9 (2C). HRMS (ESI-TOF): вычислено для C₃₉H₅₉NO₃Na [M+Na]⁺ 612.4392, найдено 612.4389.

Холестерил (1S*,6R*)-7-(3-цианопропил)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат эквивалентно с **Холестерил (1R*,6S*)-7-(3-цианопропил)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилатом (3d)**

Выход 93% (при использовании каталитической системы CoBr₂(dppe)/Zn/ZnI₂), твердое вещество желтого цвета, T_{пл.} = 162–163 °C, [α]_D²³ – 27.6 (с 0.49, CHCl₃), существует в виде двух N-(CO)О-холестерил ротамеров. R_f = 0.50 (петroleumный эфир/этилацетат 5:1). ¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 6.23-6.38 (м, 4H), 5.87-6.02 (м, 4H), 5.36 (д, J = 5.0 Гц, 2H), 5.29 (с, 2H), 4.92 (д, J = 5.1 Гц, 1H), 4.88 (д, J = 5.1 Гц, 1H), 4.80 (д, J = 3.5 Гц, 1H), 4.76 (д, J = 3.4 Гц, 1H), 4.42-4.51 (м, 2H), 2.18-2.42 (м, 12H), 1.92-2.05 (м, 4H), 1.75-1.91 (м, 10H), 1.22-1.62 (м, 22H), 1.06-1.21 (м, 14H), 0.99-1.05 (м, 10H), 0.92 (д, J = 6.4 Гц, 8H), 0.88 (д, J = 2.0 Гц, 6H), 0.87 (д, J = 2.1 Гц, 6H), 0.68 (с, 6H). ¹³C ЯМР (125 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 153.2 (2C), 139.8 (2C), 138.4 (2C), 137.8 (2C), 134.4, 134.2, 125.1 (2C), 123.6 (2C), 122.4, 122.37, 119.2 (2C), 117.5, 117.2, 74.5 (2C), 62.0, 61.9, 60.2, 60.1, 56.7 (2C), 56.1 (2C), 50.0 (2C), 42.3 (2C), 39.7 (2C), 39.5 (2C), 38.6, 38.4, 37.0, 36.9, 36.5 (2C), 36.2 (2C), 35.8 (2C), 31.9 (2C), 31.87 (2C), 28.2 (3C), 28.1, 28.0 (2C), 25.6, 25.5, 24.3 (2C), 24.1, 24.07, 23.8 (2C), 22.8 (2C), 22.6 (2C), 21.0 (2C), 19.4 (2C), 18.7 (2C), 16.4, 16.3, 11.9 (2C). HRMS (ESI-TOF): вычислено для C₄₀H₅₈N₂O₂Na [M+Na]⁺ 621.4396, найдено 621.4406.

Литература

1. Wonnacott S., Gallagher T. The Chemistry and Pharmacology of Anatoxin-a and Related Homotropenes with respect to Nicotinic Acetylcholine Receptors // *Mar. Drugs*.– 2006.– V.4.– Pp.228-254.
2. Sharples C. G. V., Karig G., Simpson G. L., Spencer J. A., Wright E., Millar N. S., Wonnacott S., Gallagher T. Synthesis and Pharmacological Characterization of Novel Analogues of the Nicotinic Acetylcholine Receptor Agonist ($\pm$)-UB-165 // *J. Med. Chem.*– 2002.– V.45.– Pp.3235-3245.
3. Sharples C. G. V., Kaiser S., Soliakov L., Marks M. J., Collins A. C., Washburn M., Wright E., Spencer J. A., Gallagher T., Whiteaker P., Wonnacott S. UB-165: A Novel Nicotinic Agonist with Subtype Selectivity Implicates the $\alpha 4\beta 2^*$ Subtype in the Modulation of Dopamine Release from Rat Striatal Synaptosomes // *J. Neurosci.*– 2000.– V.20.– Pp.2783-2791.
4. Gohlke H., Gundisch D., Schwarz S., Seitz G., Tilotta M. C., Wegge T. Synthesis and Nicotinic Binding Studies on Enantiopure Diazine Analogues of the Novel (2-Chloro-5-pyridyl)-9-azabicyclo[4.2.1]non-2-ene UB-165 // *J. Med. Chem.*– 2002.– V.45.– Pp.1064-1072.
5. Wegge T., Schwarz S., Seitz G. A new and efficient synthetic route to enantiopure (+)-anatoxin-a from (–)-cocaine hydrochloride // *Tetrahedron: Asymmetry*.– 2000.– V.11.– Pp.1405-1410.
6. Parsons P. J., Camp N. P., Edwards N., Sumoreeah L. R. Synthesis of ($\pm$)-Anatoxin-a and Analogues // *Tetrahedron*.– 2000.– V.56.– Pp.309-315.
7. Brenneman J. B., Martin S. F. Application of Intramolecular Enyne Metathesis to the Synthesis of Aza[4.2.1]bicyclics: Enantiospecific Total Synthesis of (+)-Anatoxin-a // *Org. Lett.*– 2004.– V.6.– Pp.1329-1331.
8. Hjelmgaard T., Sotofte I., Tanner D. Total Synthesis of Pinnamine and Anatoxin-a via a Common Intermediate. A Caveat on the Anatoxin-a Endgame // *J. Org. Chem.*– 2005.– V.70.– Pp.5688-5697.
9. Takada N., Iwatsuki M., Suenaga K., Uemura D. Pinnamine, an alkaloidal marine toxin, isolated from *Pinna muricata* // *Tetrahedron Lett.*– 2000.– V.41.– Pp.6425-6428.
10. Kigoshi H., Hayashi N., Uemura D. Stereoselective synthesis of pinnamine, an alkaloidal marine toxin from *Pinna muricata* // *Tetrahedron Lett.*– 2001.– V.42.– Pp.7469-7471.
11. Malpass J. R., Hemmings D. A., Wallis A. L. Synthesis of epibatidine homologues: Homoepibatidine and bis-homoepibatidine // *Tetrahedron Lett.*– 1996.– V.37.– Pp.3911-3914.
12. Malpass J. R., Hemmings D. A., Wallis A. L., Fletcher S. R., Patel S. Synthesis and nicotinic acetylcholine-binding properties of epibatidine homologues: homoepibatidine and di-homoepibatidine // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*.– 2001.– Pp.1044-1050.
13. Karig G., Large J. M., Sharples C. G. V., Sutherland A., Gallagher T., Wonnacott S. Synthesis and nicotinic binding of novel phenyl derivatives of UB-165. Identifying factors associated with $\alpha 7$ selectivity // *Bioorg. Med. Chem. Lett.*– 2003.– V.13.– Pp.2825-2828.

References

1. Wonnacott S., Gallagher T. [The Chemistry and Pharmacology of Anatoxin-a and Related Homotropenes with respect to Nicotinic Acetylcholine Receptors]. *Mar. Drugs*, 2006, vol.4, pp.228-254.
2. Sharples C. G. V., Karig G., Simpson G. L., Spencer J. A., Wright E., Millar N. S., Wonnacott S., Gallagher T. [Synthesis and Pharmacological Characterization of Novel Analogues of the Nicotinic Acetylcholine Receptor Agonist ($\pm$)-UB-165]. *J. Med. Chem.*, 2002, vol.45, pp.3235-3245.
3. Sharples C. G. V., Kaiser S., Soliakov L., Marks M. J., Collins A. C., Washburn M., Wright E., Spencer J. A., Gallagher T., Whiteaker P., Wonnacott S. [UB-165: A Novel Nicotinic Agonist with Subtype Selectivity Implicates the $\alpha 4\beta 2^*$ Subtype in the Modulation of Dopamine Release from Rat Striatal Synaptosomes]. *J. Neurosci.*, 2000, vol.20, pp.2783-2791.
4. Gohlke H., Gundisch D., Schwarz S., Seitz G., Tilotta M. C., Wegge T. [Synthesis and Nicotinic Binding Studies on Enantiopure Diazine Analogues of the Novel (2-Chloro-5-pyridyl)-9-azabicyclo[4.2.1]non-2-ene UB-165]. *J. Med. Chem.*, 2002, vol.45, pp.1064-1072.
5. Wegge T., Schwarz S., Seitz G. [A new and efficient synthetic route to enantiopure (+)-anatoxin-a from (–)-cocaine hydrochloride]. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2000, vol.11, pp.1405-1410.
6. Parsons P. J., Camp N. P., Edwards N., Sumoreeah L. R. Synthesis of ($\pm$)-Anatoxin-a and Analogues // *Tetrahedron*, 2000, vol.56, pp.309-315.
7. Brenneman J. B., Martin S. F. Application of Intramolecular Enyne Metathesis to the Synthesis of Aza[4.2.1]bicyclics: Enantiospecific Total Synthesis of (+)-Anatoxin-a // *Org. Lett.*, 2004, vol.6, pp.1329-1331.
8. Hjelmgaard T., Sotofte I., Tanner D. [Total Synthesis of Pinnamine and Anatoxin-a via a Common Intermediate. A Caveat on the Anatoxin-a Endgame]. *J. Org. Chem.*, 2005, vol.70, pp.5688-5697.
9. Takada N., Iwatsuki M., Suenaga K., Uemura D. [Pinnamine, an alkaloidal marine toxin, isolated from *Pinna muricata*]. *Tetrahedron Lett.*, 2000, vol.41, pp.6425-6428.
10. Kigoshi H., Hayashi N., Uemura D. [Stereoselective synthesis of pinnamine, an alkaloidal marine toxin from *Pinna muricata*]. *Tetrahedron Lett.*, 2001, vol.42, pp.7469-7471.
11. Malpass J. R., Hemmings D. A., Wallis A. L. [Synthesis of epibatidine homologues: Homoepibatidine and bis-homoepibatidine]. *Tetrahedron Lett.*, 1996, vol.37, pp.3911-3914.
12. Malpass J. R., Hemmings D. A., Wallis A. L., Fletcher S. R., Patel S. [Synthesis and nicotinic acetylcholine-binding properties of epibatidine homologues: homoepibatidine and di-homoepibatidine]. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2001, pp.1044-1050.
13. Karig G., Large J. M., Sharples C. G. V., Sutherland A., Gallagher T., Wonnacott S. [Synthesis and nicotinic binding of novel phenyl derivatives of UB-165. Identifying factors associated with $\alpha 7$ selectivity]. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2003, vol.13, pp.2825-2828.

14. Дьяконов В. А., Кадикова Г. Н., Джемилев У. М. Химия 1,3,5-циклогептатриенов с участием комплексов переходных металлов // Успехи химии. – 2018. – Т.87, №8. – С.797-820.
15. Rigby J. H. Transition metal promoted higher-order cycloaddition reactions in organic synthesis // *Acc. Chem. Res.* – 1993. – V.26. – Pp.579-585.
16. Rigby J. H., Ateeq H. S., Charles N. R., Cuisiat S. V., Ferguson M. D., Henshilwood J. A., Krueger A. C., Ogbu C. O., Short K. M., Heeg M. J. Metal-promoted higher-order cycloaddition reactions. Stereochemical, regiochemical, and mechanistic aspects of the [6.p_i + 4.p_i] reaction // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V.115. – Pp.1382-1396.
17. Rigby J. H., Ateeq H. S., Choler N. R., Henshilwood J. A., Short K. M., Sugathapala P. M. Chromium(0) promoted [6 π +2 π] cycloaddition reactions // *Tetrahedron*. – 1993. – V.49. – Pp.5495-5506.
18. Rigby J. H., Pigge F. C. Asymmetric Induction in the Metal-Promoted [6.p_i + 2.p_i] Cycloaddition of Azepines. Application to the Construction of Tropane Alkaloids and the Total Synthesis of (+)-Ferruginine // *J. Org. Chem.* – 1995. – V.60. – Pp.7392-7393.
19. Chaffee K., Huo P., Sheridan J. B., Barbieri A., Aistars A., Lalancette R. A., Ostrander R. L., Rheingold A. L. Metal-Mediated [6+2] Cycloadditions of Alkynes to Cycloheptatriene and N-Carbethoxyazepine // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – V.117. – Pp.1900-1907.
20. Morkan I. A. High order cycloaddition reactions of M(CO)₃-coordinated N-cyanoazepine with alkynes; M: Cr, Mo, W // *J. Organomet. Chem.* – 2002. – V.651. – Pp.132-136.
21. Rigby J. H., Kondratenko M. A., Fiedler C. Preparation of a Resin-Based Chromium Catalyst for Effecting [6 π +2 π] Cycloaddition Reactions // *Org. Lett.* – 2000. – V.2. – Pp.3917-3919.
22. D'yakonov V. A., Kadikova G. N., Nasretdinov R. N., Dzhemileva L. U., Dzhemilev U. M. Targeted Synthesis of 9-Azabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trienes by Cobalt(I)-Catalyzed [6 π +2 π]-Cycloaddition of Alkynes to N-Substituted Azepines and Their Antitumor Activity // *Eur. J. Org. Chem.* – 2020. – V.5. – Pp.623-626.
23. Kadikova G. N., D'yakonov V. A., Nasretdinov R. N., Dzhemileva L. U., Dzhemilev U. M. Cobalt(I)-catalyzed [6 π +2 π]-cycloaddition of allenes to N-carbethoxy(phenoxy)azepines for the synthesis of 9-azabicyclo[4.2.1]nona-2,4-dienes // *Tetrahedron*. – 2020. – V.76. – Pp.130996.
24. Cotton F. A., Faut O. D., Goodgame M. L., Holm R. H. Magnetic Investigations of Spin-free Cobaltous Complexes. VI. Complexes Containing Phosphines and the Position of Phosphines in the Spectrochemical Series // *J. Am. Chem. Soc.* – 1961. – V.83. – Pp.1780-1785.
14. D'yakonov V. A., Kadikova G. N., Dzhemilev U. M. [Transition metal complex-mediated chemistry of 1,3,5-cycloheptatrienes]. *Russ. Chem. Rev.*, 2018, vol.87, pp.797-820.
15. Rigby J. H. [Transition metal promoted higher-order cycloaddition reactions in organic synthesis]. *Acc. Chem. Res.*, 1993, vol.26, pp.579-585.
16. Rigby J. H., Ateeq H. S., Charles N. R., Cuisiat S. V., Ferguson M. D., Henshilwood J. A., Krueger A. C., Ogbu C. O., Short K. M., Heeg M. J. [Metal-promoted higher-order cycloaddition reactions. Stereochemical, regiochemical, and mechanistic aspects of the [6.p_i + 4.p_i] reaction]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, vol.115, pp.1382-1396.
17. Rigby J. H., Ateeq H. S., Choler N. R., Henshilwood J. A., Short K. M., Sugathapala P. M. [Chromium(0) promoted [6 π +2 π] cycloaddition reactions]. *Tetrahedron*, 1993, vol.49, pp.5495-5506.
18. Rigby J. H., Pigge F. C. [Asymmetric Induction in the Metal-Promoted [6.p_i + 2.p_i] Cycloaddition of Azepines. Application to the Construction of Tropane Alkaloids and the Total Synthesis of (+)-Ferruginine]. *J. Org. Chem.*, 1995, vol.60, pp.7392-7393.
19. Chaffee K., Huo P., Sheridan J. B., Barbieri A., Aistars A., Lalancette R. A., Ostrander R. L., Rheingold A. L. [Metal-Mediated [6+2] Cycloadditions of Alkynes to Cycloheptatriene and N-Carbethoxyazepine]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, vol.117, pp.1900-1907.
20. Morkan I. A. [High order cycloaddition reactions of M(CO)₃-coordinated N-cyanoazepine with alkynes; M: Cr, Mo, W]. *J. Organomet. Chem.*, 2002, vol.651, pp.132-136.
21. Rigby J. H., Kondratenko M. A., Fiedler C. [Preparation of a Resin-Based Chromium Catalyst for Effecting [6 π +2 π] Cycloaddition Reactions]. *Org. Lett.*, 2000, vol.2, pp.3917-3919.
22. D'yakonov V. A., Kadikova G. N., Nasretdinov R. N., Dzhemileva L. U., Dzhemilev U. M. [Targeted Synthesis of 9-Azabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trienes by Cobalt(I)-Catalyzed [6 π +2 π]-Cycloaddition of Alkynes to N-Substituted Azepines and Their Antitumor Activity]. *Eur. J. Org. Chem.*, 2020, vol.5, pp.623-626.
23. Kadikova G. N., D'yakonov V. A., Nasretdinov R. N., Dzhemileva L. U., Dzhemilev U. M. [Cobalt(I)-catalyzed [6 π +2 π]-cycloaddition of allenes to N-carbethoxy(phenoxy)azepines for the synthesis of 9-azabicyclo[4.2.1]nona-2,4-dienes]. *Tetrahedron*, 2020, vol.76, p.130996.
24. Cotton F. A., Faut O. D., Goodgame M. L., Holm R. H. [Magnetic Investigations of Spin-free Cobaltous Complexes. VI. Complexes Containing Phosphines and the Position of Phosphines in the Spectrochemical Series]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, vol.83, pp.1780-1785.

Л. Х. Файзуллина (к.х.н., доц., с.н.с.)¹, Ю. А. Халилова (к.х.н., с.н.с.)¹,
А. Д. Бадикова (д.х.н., проф., зав.каф.)², А. С. Рябова (к.б.н., н.с.)³,
Н. Ф. Галимзянова (к.б.н., зав.лаб.)³, З. А. Валиуллина (асс.)⁴,
А. В. Самородов (д.м.н., проф., зав. каф.)⁴

БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ α -ДИЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИРЕНА

¹ Уфимский институт химии РАН, лаборатория фармакофорных циклических систем
450054, г. Уфа, пр. Октября, 71; e-mail: sinvmet@anrb.ru

² Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра физической и органической химии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: badikova_albina@mail.ru

³ Уфимский институт биологии РАН, лаборатория прикладной микробиологии
450054, г. Уфа, пр. Октября, 69; e-mail: alena.ryab2013@yandex.ru

⁴ Башкирский государственный медицинский университет,
кафедра фармакологии с курсом клинической фармакологии
450008, г. Уфа, ул. Ленина, 3; e-mail: AVSamorodov@gmail.com

L. Kh. Faizullina¹, Yu. A. Khalilova¹, A. D. Badikova², A. S. Ryabova³,
N. F. Galimzyanova³, Z. A. Valiullina⁴, A. V. Samorodov⁴

BIOLOGICAL ACTIVITY OF α -DIENE DERIVATIVES OF CYRENE

¹ Ufa Institute of Chemistry, Russian Academy of Sciences
71, Prospekt Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia; e-mail: sinvmet@anrb.ru

² Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: badikova_albina@mail.ru

³ Ufa Institute of Biology of the Russian Academy of Sciences
69, Prospekt Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia; e-mail: sinvmet@anrb.ru

⁴ Bashkir State Medical University
3, Lenina Str., 450008, Ufa, Russia; e-mail: AVSamorodov@gmail.com

Большинство природных соединений, проявляющие широкий диапазон биологической активности, содержат в своей структуре сопряженную еноновую систему. Следуя в направлении поиска биологически активных соединений, обладающих диеноновой системой, нами на основе дигидролевоглукозенона (цирена) получены еноны с изолированными и сопряженными двойными связями. Изучены *in vitro* цитотоксическая, фунгицидная, бактерицидная, антикоагулянтная, антиагрегатная активности синтезированных производных цирина. Обнаружено, что 1,6-ангидро-3,4-дидезокси- α -D-глицеро-гекс-3-(E)-бут-2-енолидин)-пираноз-2-улоза, полученная в одну стадию в результате взаимодействия цирина и кротоналя, проявила цитотоксические, фунгицидные, бактериостатические и антиагрегационные свойства.

Most natural compounds exhibiting a wide range of biological activities contain a conjugated enone system in their structure. Following the search for biologically active compounds with a dienone system, we obtained enones with isolated and conjugated double bonds based on dihydrolevoglucosenone (cyrene). The cytotoxic, fungicidal, bactericidal, anticoagulant, and antiaggregant activities of the synthesized cyrene derivatives were studied *in vitro*. It was found that 1,6-anhydro-3,4-dideoxy- α -D-glycero-hex-3-(E)-but-2-enolidine)-pyranose-2-ulose, obtained in one step as a result of the reaction of cyrene and crotonal, exhibited cytotoxic, fungicidal, bacteriostatic and antiaggregation properties.

Дата поступления 27.03.23

Ключевые слова: антиагрегантная активность; антикоагуляционная активность; дигидролевоглюкозенон; левоглюкозенон; фунгицидная активность; цирен.

Работа выполнена по темам госзаданий №122031400259-1, №122031100163-4 и №121112500379-2.

Спектры ЯМР записаны на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ РАН. Авторы благодарят Национальный институт рака США за определение цитотоксической активности *in vitro* соединений.

Большинство природных соединений, проявляющих широкий диапазон биологической активности, содержат в своей структуре сопряженную еноновую систему (рис. 1). Например, пиперин – основной алкалоид черного перца обладает противомикробными, противовоспалительными, противовирусными действиями ¹, лактон (–)-A26771B, выделенный впервые из гриба *Penicillium turbatum*, проявляет умеренную биологическую активность против грамположительных бактерий, микоплазм и грибов ². Антибиотическими, цитотоксическими и противогрибковыми свойствами обладают лактоны: ризоксин-D ³, радикикол ⁴, роксатицин ⁵. Содержащий 6 сопря-

Key words: anticoagulant activity; antiplatelet activity; cyren; dihydrolevoglucosenone; enon; fungicidal activity; levoglucosenone.

The work was carried out on the topics of state assignment No.122031400259-1, No.122031100163-4 and No.121112500379-2.

NMR spectra were recorded on the equipment of the Shared Use Center «Khimiya» of the Ufa Institute of Chemistry of RAS. The authors thank the US National Cancer Institute for determining the *in vitro* cytotoxic activity of the compounds.

женных двойных связей ретиналь обеспечивает процессы свето- и цветовосприятия ⁶.

Следуя в направлении поиска биологически активных соединений, обладающих диеноновой системой, ранее нами на основе цирена был разработан способ получения двух енонов с изолированными и сопряженными двойными связями. Эти соединения, 1,6-ангидро-3,4-дидезокси- α -D-глицеро-гекс-3-(E)-бут-2-енолидин)-пираноз-2-улоза (**3**), и 1,6-ангидро-3,4-дидезокси- α -D-глицеро-гекс-3,3-диаллилпираноз-2-улоза (**4**) синтезированы в результате реакции цирена **1** с кротоналем и бромистым аллилом соответственно ⁷ (схема 1).

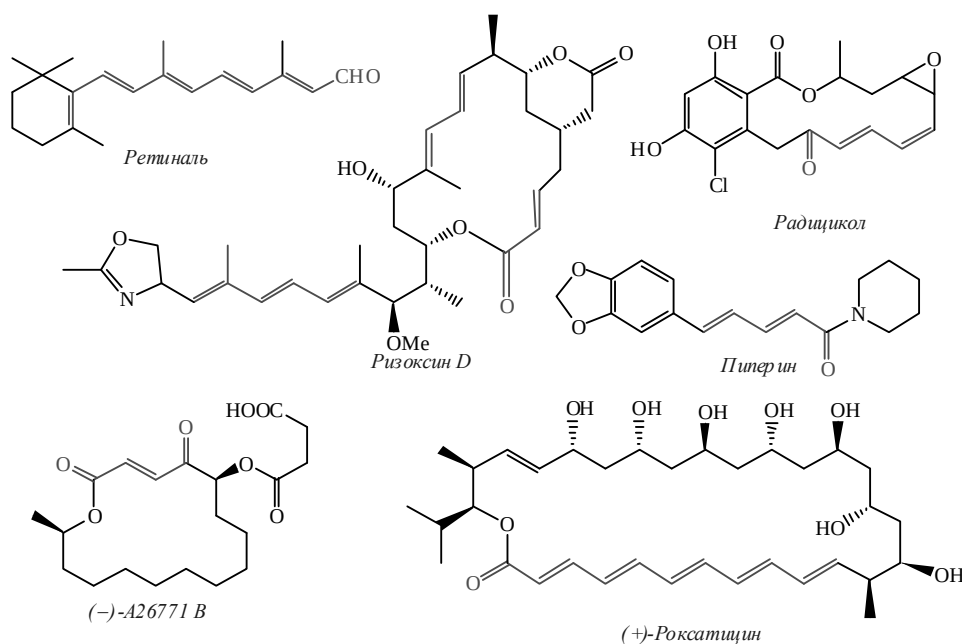


Рис. 1. Природные соединения с сопряженной еноновой структурой

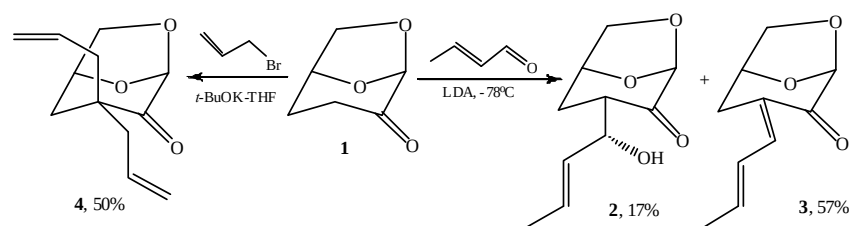


Схема 1

Полученные диеноны **3** и **4** протестированы *in vitro* на наличие цитотоксической, фунгицидной, бактерицидной, антикоагулянтной, антиагрегатной активностей.

Материалы и методы исследования

Цитотоксическая активность соединений **3** и **4**

Экспериментальное исследование цитотоксической активности против опухолевых клеток-мишеней *in vitro* соединений **3** и **4** проведено в Национальном институте рака (NCI) США в рамках соглашения между УФИХ РАН и NCI. Цитотоксическая активность против опухолевых клеток-мишеней указанных соединений изучена по отношению к клеткам 60 линий 9 различных опухолей человека (легкого, толстой кишки, центральной нервной системы, яичника, почки, простаты, головного мозга, лейкоза, меланомы) в соответствии с системой скрининга противоопухолевых

веществ, описанной в работах⁸⁻¹¹. При первичном тестировании клетки культивировали в присутствии испытуемых соединений в концентрации 100 мкМ в течение 48 ч. После этого колориметрическим методом оценивали рост клеток, обработанных испытуемыми веществами, по сравнению с необработанными контрольными клетками, окрашивая жизнеспособные клетки сульфородамином В. В соответствии с критерием, принятым в NCI, вещества считаются активными в случае, если они ингибируют рост опухолевых клеток до 32% от контроля или вызывают их гибель. Результаты тестирования соединений **3** и **4** в отношении 60 клеточных линий представлены в табл. 1.

Фунгистатическая и бактериостатическая активности соединений **3** и **4**

Оценку фунгицидной (по отношению к *Bipolaris sorokiniana*, *Fusarium oxysporum*, *Rhizoctonia solani*) и противобактериальной (по

Таблица 1

Цитотоксическая активность соединений **3** и **4**

Линия клеток	Процент роста через 48 ч	
	3	4
Лейкемия		
CCRF-CEM	78.93*	94.55
HL-60(TB)	99.81	-
K-562	56.75	-
MOLT-4	90.38	-
RPMI-8226	95.40	108.51
SR	53.10	-
Немелкоклеточный рак легкого		
A549/ATCC	98.22	100.47
EKVX	102.87	96.98
HOP-62	96.86	92.95
HOP-92	96.45	109.72
NCI-H226	94.92	101.57
NCI-H23	93.91	102.38
NCI-H322M	93.72	97.59
NCI-H460	104.25	123.15
NCI-H522	95.56	93.08
Рак толстой кишки		
COLO 205	116.69	116.25
HCC-2998	114.02	109.94
HCT-116	82.27	10.45
HCT-15	80.81	97.49
HT29	107.84	96.50
KM-12	102.64	115.39
SW-620	69.07	123.86
Рак центральной нервной системы		
SF-268	104.87	111.04
SF-295	106.38	96.56
SF-539	101.54	92.01
SNB-19	95.63	93.71
SNB-75	106.42	119.45
U251	97.42	102.87
Рак простаты		
PC-3	96.45	97.35
DU-145	106.21	118.57

*За 100% принят рост контрольных клеток.

Линия клеток	Процент роста через 48 ч	
	3	4
Меланома		
LOX IMVI	49.31	94.18
MALME-3M	102.31	92.32
M14	85.39	113.93
MDA-MB-435	101.28	105.45
SK-MEL-2	100.29	103.46
SK-MEL-28	104.20	102.97
SK-MEL-5	98.47	98.76
UACC-257	90.85	100.36
UACC-62	89.51	95.31
Рак яичника		
IGROV1	97.70	102.98
OVCAR-3	99.10	122.10
OVCAR-4	100.89	105.12
OVCAR-5	102.94	93.76
OVCAR-8	99.74	107.79
NCI/ADR-RES	98.06	98.87
SK-OV-3	102.66	88.81
Рак почки		
786-0	101.97	99.30
A498	102.88	114.06
ACHN	102.80	107.85
CAKI-1	97.96	95.34
RXF 393	104.35	97.34
SN12C	100.18	96.71
TK-10	107.86	91.13
UO-31	88.24	86.51
Рак молочной железы		
MCF 7	67.08	96.85
MDA-MB-	105.28	96.61
HS578T	107.03	108.05
BT-549	126.97	105.32
T-47D	98.40	92.69
MDA-MB-468	103.32	92.46

Таблица 2

Фунгистатическая активность соединений 3 и 4
(диаметр зоны подавления развития грибов, мм, 7 суток инкубирования)

Вещество	<i>R. solani</i>	<i>B. sorokiniana</i>	<i>F. oxysporum</i>
Соединение 3	33.1 ± 5.0*	Нет влияния	Нет влияния
Соединение 4	17.0 ± 5.3	Нет влияния	Нет влияния
Контроль	Формирование хламидоспор	Спорообразование	Спорообразование

* – формирование депигментированного мицелия, хламидоспоры отсутствуют МИК=0.5%.

Таблица 3

Бактериостатическая активность соединений 3 и 4

Вещество	<i>P. mandelii</i>	<i>P. extremaustralis</i>	<i>B. atrophaeus</i>	<i>B. subtilis</i>
Соединение 3	14.0 ± 1.3*	16.0 ± 0.6	15.5 ± 1.2	17.5 ± 2.9
Соединение 4	Нет влияния	Нет влияния	Нет влияния	Нет влияния
Контроль	Нормальное развитие	Нормальное развитие	Нормальное развитие	Нормальное развитие

* – зона подавления роста, мм

отношению к *Bacillus subtilis*, *B. atrophaeus*, *Pseudomonas mandelii*, *P. extremaustralis*) активностям соединений 3 и 4 проводили методом диффузии в агар (1). Поверхность питательной среды (картофельно-глюкозный агар для микромицетов, мясопептонный агар для бактерий), засеивали суспензией тест-культур грибов или бактерий титром 10^4 КОЕ/мл. Затем в среде вырезали лунку диаметром 10 мм, в которую помещали 100 мкл испытуемых растворов. Активность оценивали по диаметру зоны подавления роста микроорганизмов, а также наблюдая за развитием тест-культур с использованием светового микроскопа LeicaDM 1000 при 10-тикратном увеличении. Повторность трехкратная. Время инкубации 7 сут при 28 °С. Контролем служило развитие микроорганизмов на питательной среде без внесения соединений. Результаты представлены в табл. 2 и 3.

Антиагрегантная и антикоагулянтная активности соединений 3 и 4

Ранее ¹² нами была обнаружены антиагрегантная и антикоагулянтная активности цирена 1 и некоторых производных левоглюкозенона. С целью выявления отдельных аспектов взаимосвязи структура–активность, в продолжение исследований была изучена антиагрегантная и антикоагулянтная активность соединений 3 и 4.

Эксперименты выполнены в соответствии с рекомендациями, содержащимися в ¹³.

Оценку антиагрегантной и антикоагулянтной активности проводили в условиях *in vitro* на крови 38 здоровых доноров-мужчин в возрасте 18–24 лет. Исследование одобрено этическим комитетом ФГБОУ ВО «Башкирский государственный медицинский университет» Минздрава России (№1 от 20.02.2019). Информированное согла-

сие было получено у всех участников исследования до забора крови.

Влияние соединений на агрегацию тромбоцитов изучали по методу ¹⁴ на агрегометре «АТ-02» (НПФ «Медтех», Россия). Антиагрегантную активность исследуемых веществ и препаратов сравнения оценивали в конечной концентрации $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л при инкубации в течение 5 мин. В качестве индукторов агрегации использовали адезиндифосфат (АДФ) в концентрации 20 мкг/мл и коллаген в концентрации 5 мг/мл («Технология-Стандарт», Россия). Изучали влияние соединений на максимальную амплитуду агрегации (МА), скорость агрегации и время достижения МА при агрегации тромбоцитов, индуцированной АДФ. В качестве препаратов сравнения использовали ацетилсалициловую кислоту (субстанция-порошок, Шандонг Ксинхуа Фармасьютикал Ко. ЛТД, Китай).

Определение антикоагулянтной активности проводили клоттинговыми тестами на турбидиметрическом гемокоагулометре Solar CGL 2110 (ЗАО «СОЛАР», Беларусь), конечная концентрация исследуемых веществ и препарата сравнения составила $5 \cdot 10^{-4}$ г/мл. Изучали показатели активированного парциального тромбопластинового времени (АПТВ), протромбинового времени (ПВ) и концентрации фибриногена по A. Clauss. В качестве препарата сравнения использовали гепарин натрия (гепарин натрия, 5000 МЕ/мл раствор для инъекций, ампулы 1 мл, ОАО «Синтез», РФ).

Статистический анализ проводили с помощью пакета программ Statistica 10,0 (StatSoft Inc, США). Проверку на нормальность распределения выполняли с помощью критерия Шапиро-Уилка. Для описания вариационных рядов рассчитывали медиану, 25 и 75 % или минимум и максимум зна-

Антиагрегантная и антикоагулянтная активности соединений **3** и **4**

№	Шифр	Максимальная амплитуда, % к контролю	Скорость агрегации, % к контролю	Удлинение АПТВ, % к контролю
1	1	-4.7 (3.2–6.7)*. #	+2.7 (2.1–3.3) ^{##}	+3.4 (3.2–4.6) [†]
2	3	-11.2 (8.9–13.7)*. ††	-15.4 (13.9–17.2)*. †. #	+ 8.3 (7.4–10.6)*
3	4	-9.7 (7.5–10.5)*. ††	-4.7 (4.2–5.6) ^{††. #}	+ 4.9 (3.5–6.7) [†]
4	Ацетилсалициловая кислота	-13.7 (10.8–16.4)*	-10.5 (7.6–12.3)*	-
5	Гепарин натрия	-	-	+20.3 (19.7–21.4)*

Примечание: * $p \leq 0.05$, ** $p \leq 0.001$ – в сравнении с контролем; # $p \leq 0.05$, ## $p \leq 0.001$ – в сравнении с ацетилсалициловой кислотой. † $p > 0.05$ – в сравнении с контролем; соединения *vs* гепарин натрия при $p \leq 0.05$. $n=6$. Влияние соединений и препаратов сравнения на показатели агрегации тромбоцитов и АПТВ, Me (0.25–0.75).

чений. Проводили однофакторный дисперсионный анализ (если совокупность данных подчинялась законам нормального распределения и дисперсии всех выборок были равны; F -критерий), или тест Краскела-Уоллиса (если совокупность данных не подчинялась законам нормального распределения; H -критерий). Критический уровень значимости p для статистических критериев принимали равным 0.05.

Результаты и их обсуждение

Приведенные в табл. 1 данные демонстрируют, что диенон **3** проявил умеренные цитотоксические свойства. Так, это соединение подавляло рост клеток К-562 (лейкемии) на 43%, SR (лейкемии) на 47%, SW-620 (толстой кишки) на 31% LOX IMVI (меланомы) на 51% и MCF7 (грудь) на 33%, в то время как диаллил **4** усиливал пролиферацию клеток NCI-H460 (немелкоклеточного рака легкого) на 23%, SW-620 (толстой кишки) на 24%, OVCAR-3 (яичника) на 22%. Следует отметить, что среди производных левоглокозенона впервые выявлено соединение-лидер – диенон **3**, подавляющий рост раковых клеток более чем на 50%.

Из табл. 2 и 3 следует, что диаллил **4** проявил лишь фунгистатическое действие по отношению к *R. solani*, тогда как соединение **3** проявляло фунгицидное действие в отношении этого вида грибов и, кроме того, оказывало противобактериальное действие, выраженное в подавлении роста грамположи-

тельных (*Bacillus subtilis*, *Bacillus atrophaeus*) и грамотрицательных (*Pseudomonas mandelii*, *Pseudomonas extremaustralis*) бактерий. Диаллил **4** не оказывал влияние на рост перечисленных бактерий.

Оба тестируемых соединения показали влияние различной степени выраженности на плазменный компонент системы гемостаза, проявляющееся изменением показателя внутреннего пути свертывания крови – АПТВ. Данные соединения в указанной концентрации не влияли на показатель концентрации фибриногена и ПВ. Установлено, что соединения **3** и **4** снижали максимальную амплитуду агрегации на уровне ацетилсалициловой кислоты, что превосходит показатели антиагрегационной активности соединения **1** (табл. 4). Следует отметить, что соединение **3** эффективнее ацетилсалициловой кислоты на 53.1% а соединение **4** в 3.7 раза сокращает скорость агрегации тромбоцитов, что свидетельствует о их потенциально высокой антиагрегантной активности. Соединение **1** влияния на значение скорости агрегации тромбоцитов не оказало.

Таким образом, 1,6-ангидро-3,4-дидезокси- α -D-глицеро-гекс-3-(*E*)-бут-2-енолидин)-пираноз-2-улоза **3**, полученная в одну стадию в результате взаимодействия цирена и кротоналя, проявила цитотоксические, фунгицидные, бактериостатические и антиагрегационные свойства, перспективные для дальнейшего изучения взаимосвязи структура-активность в этом ряду соединений.

Литература

1. Ia-U. Haq, Imran M., Nadeem M., Tufail T., Gondal T.A., Mubarak M.S. Piperine: A review of its biological effects // *Phytotherapy Res.*– 2021.– V.35, №2.– Pp.553-1124.
2. Michel K. H., Chaney M. O., Jones N. D., Hoehn M. M., Nagarajan R. Epipolythiopiperazinedione antibiotics from *Penicillium turbatum* // *J. Antibiotics.*– 1974.– V.27.– Pp.57-64.
3. Karier P., Ungeheuer F., Ahlers A., Anderl F., Wille C., Furstner A. Metathesis at an implausible site: A formal total synthesis of Rhizoxin D // *Angew. Chem. Int. Ed.*– 2019.– V.58.– Pp.248-253.
4. Roe S.M., Prodromou Ch., O'Brien R., Ladbury J.E., Piper P.W., Pearl L. Structural basis for inhibition of the Hsp90 molecular chaperone by the antitumor antibiotics Radicicol and Geldanamycin // *J. Med. Chem.*–1999.– V.42, №2.– Pp.260-266.
5. Evans D. A., Connell B. T. Synthesis of the antifungal macrolide antibiotic (+)-roxaticin // *J. Am. Chem. Soc.*– 2003.– V.125, №36.– Pp.10899-10905.
6. Torborg Ch. L., Feller M. B. Spontaneous patterned retinal activity and the refinement of retinal projections // *Progress in Neurobiology.*– 2005.– V.76, №4.– Pp.213-235.
7. Файзуллина Л.Х., Халилова Ю.А., Бадикова А.Д., Салихов Ш.М., Валеев Ф.А. Особенности присоединения кротоналя и бромистого аллила к цирену / / Баш. хим. ж. – 2021.– Т.28, №4.– С.28-30.
8. Alley M.C., Scudiero D.A., Monks P.A., Hursey M.L., Czerwinski M.J., Fine D.L., Abbott B.J., Mayo J.G., Shoemaker R.H., Boyd M.R. Feasibility of drug screening with panels of human tumor cell lines using a microculture tetrazolium assay // *Cancer Res.*– 1988.– V.48.– Pp.589-601.
9. Grever M.R., Schepartz S.A., Chabner B.A. The National Cancer Institute: Cancer drug discovery and development program // *Seminars in Oncology.*– 1992.– V.19.– Pp.622-638.
10. Boyd M.R., Paull K.D. Some practical considerations and applications of the National Cancer Institute *in vitro* anticancer drug discovery screen // *Drug Dev. Res.*– 1995.– V.34.– Pp.91-109.
11. Shoemaker R.H. The NCI60 human tumour cell line anticancer drug screen // *Nature Rev.*– 2006.– V.6.– Pp.813-823.
12. Faizullina L.Kh., Khalilova Yu.A., Valeev F.A., Pavlov V.N., Samorodov A.V. Preparation of the adduct of levoglucosenone and resorcinol and its *in vitro* antiplatelet and anticoagulant activity // *Chemistry of heterocyclic compounds.*– 2021.– V.57, №9.– Pp.966-969.
13. Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных средств. Ч.1.– М.: Гриф и К, 2012.– 944 с.
14. Born G. V. R. Quantitative Investigations into the Aggregation of Blood Platelets // *J. Physiol.*– 1962.– V.162.– Pp.67-68.

References

1. Ia-U. Haq, Imran M., Nadeem M., Tufail T., Gondal T.A., Mubarak M.S. [Piperine: A review of its biological effects]. *Phytotherapy Res.*, 2021, vol.35, no.2, pp.553-1124.
2. Michel K. H., Chaney M. O., Jones N. D., Hoehn M. M., Nagarajan R. [Epipolythiopiperazinedione antibiotics from *penicillium turbatum*]. *J. Antibiotics*, 1974, vol.27, pp.57-64.
3. Karier P., Ungeheuer F., Ahlers A., Anderl F., Wille C., Furstner A. [Metathesis at an implausible site: A formal total synthesis of Rhizoxin D]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, vol.58, pp.248-253.
4. Roe S.M., Prodromou Ch., O'Brien R., Ladbury J.E., Piper P.W., Pearl L. [Structural basis for inhibition of the Hsp90 molecular chaperone by the antitumor antibiotics Radicicol and Geldanamycin]. *J. Med. Chem.*, 1999, vol.42, no.2, pp.260-266.
5. Evans D. A., Connell B. T. [Synthesis of the antifungal macrolide antibiotic (+)-roxaticin]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, vol.125, no.36, pp.10899-10905.
6. Torborg Ch. L., Feller M. B. [Spontaneous patterned retinal activity and the refinement of retinal projections]. *Progress in Neurobiology*, 2005, vol.76, no.4, pp.213-235.
7. Fayzullina L.Kh., Khalilova Yu.A., Badikova A.D., Salikhov Sh.M., Valeev F.A. *Osobennosti prisoyedineniya krotonalya i bromistogo allila k tsirenu* [Features of the addition of crotonal and allyl bromide to cyrene]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2021, vol.28, no.4, pp.28-30.
8. Alley M.C., Scudiero D.A., Monks P.A., Hursey M.L., Czerwinski M.J., Fine D.L., Abbott B.J., Mayo J.G., Shoemaker R.H., Boyd M.R. [Feasibility of drug screening with panels of human tumor cell lines using a microculture tetrazolium assay]. *Cancer Res.*, 1988, vol.48, pp.589-601.
9. Grever M.R., Schepartz S.A., Chabner B.A. [The National Cancer Institute: Cancer drug discovery and development program]. *Seminars in Oncology*, 1992, vol.19, pp.622-638.
10. Boyd M.R., Paull K.D. [Some practical considerations and applications of the National Cancer Institute *in vitro* anticancer drug discovery screen]. *Drug Dev. Res.*, 1995, vol.34, pp.91-109.
11. Shoemaker R.H. [The NCI60 human tumour cell line anticancer drug screen]. *Nature Rev.*, 2006, vol.6, pp.813-823.
12. Faizullina L.Kh., Khalilova Yu.A., Valeev F.A., Pavlov V.N., Samorodov A.V. [Preparation of the adduct of levoglucosenone and resorcinol and its *in vitro* antiplatelet and anticoagulant activity]. *Chemistry of heterocyclic compounds*, 2021, vol.57, no.9, pp.966-969.
13. *Rukovodstvo po provedeniyu doklinicheskikh issledovaniy lekarstvennykh sredstv. Ch.1* [Guidelines for conducting preclinical studies of drugs. Part 1]. Moscow, Grif i K Publ., 2012, 944 p.
14. Born G. V. R. [Quantitative Investigations into the Aggregation of Blood Platelets]. *J. Physiol.*, 1962, vol.162, pp.67-68.

М. Д. Ибрагимова (д.х.н., проф., зав. лаб.), Г. Дж. Гусейнов (к.т.н., доц., докторант),
С. А. Сеидова (к.х.н., г.н.с.), У. Дж. Йолчуева (к.х.н., доц., зав.лаб.)*,
С. Ф. Ахмедбекова (к.х.н., в.н.с.)*, Ф. Ю. Юсифзаде (с.н.с.), Н. А. Наджафгулиева (магистрант)

ИОННО-ЖИДКОСТНАЯ ДЕАРОМАТИЗАЦИЯ КЕРОСИНОВОЙ ФРАКЦИИ N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНФОРМИАТОМ

Институт Нефтехимических Процессов им. Ю.Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования Азербайджана,
лаборатория «Полифункциональные мономеры и олигомеры»,
* лаборатория «Спектроскопические анализы»
AZ 1025, Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: sabina.seidova.ai@mail.ru

M. Dzh. Ibragimova, G. Dzh. Guseynov, S. A. Seidova, U. Dzh. Yolchueva,
S. F. Akhmedbekova, F. Yu. Yusifzade, N. A. Nadzhafargulieva

IONIC-LIQUID DEAROMATIZATION OF KEROSENE FRACTION BY N-METHYLPYRROLIDONFORMATE

Y.H. Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education
30, Khodjaly ave., AZ 1025, Baku, Azerbaijan Republic; e-mail: minaver-ibrahimova@rambler.ru

Приведены результаты исследований по экстракционной очистке керосиновой фракции, выкипающей в интервале температур 136–240 °С с использованием в качестве избирательного растворителя ионной жидкости – N-метилпирролидонформата, синтезированной на основе муравьиной кислоты и N-метилпирролидона. Осуществлена одностадийная и поэтапная ионно-жидкостная экстракционная очистка керосиновой фракции при различных массовых соотношениях экстрагента и сырья и установлено, что при реализации процесса экстракции в три стадии наблюдается более высокая степень извлечения ароматических углеводородов из состава сырья. ИК-спектральным анализом рафинатов в сравнении с исходным сырьем показана закономерность снижения интенсивностей полос поглощения, отвечающих колебаниям ароматического кольца; УФ-спектральным анализом образцов керосиновой фракции выявлено практически полное отсутствие производных би- и трициклических ароматических углеводородов в составе рафината, полученного поэтапной экстракцией.

Ключевые слова: ароматические углеводороды; деароматизация; ионная жидкость; керосиновая фракция; N-метилпирролидон; N-метилпирролидонформат; муравьиная кислота; рафинат; экстракционная очистка.

The results of studies on the extraction purification of the kerosene fraction boiling over in the temperature range of 136–240 °C using as the selective solvent the ionic liquid – N-methylpyrrolidoneformate, synthesized on the basis of formic acid and N-methylpyrrolidone has been presented. The one-stage and staged ion-liquid extraction purification of the kerosene fraction was occurred at various mass ratios of the extractant and raw materials, and it has been found that when the extraction process is implemented in three stages, the higher degree of extraction of aromatic hydrocarbons from the composition of the raw materials is observed. IR-spectral analysis of raffinates in comparison with the initial raw materials was shown the regularity in the decrease in the intensities of the absorption bands corresponding to the vibrations of the aromatic ring; UV spectral analysis of samples of the kerosene fraction was revealed the almost complete absence of derivatives of bi- and tricyclic aromatic hydrocarbons in the composition of the raffinate was obtained by stepwise extraction.

Key words: aromatic hydrocarbons; dearomatization; extraction purification; formic acid; ionic liquid; kerosene fraction; N-methylpyrrolidone; N-methylpyrrolidoneformate; raffinate.

Поиск экологически безопасных и рентабельных растворителей, способных заменить токсичные органические растворители в процессах экстракционной очистки нефтяных фракций в настоящее время очень актуален, так как рост загрязнения окружающей среды диктует необходимость проведения химических процессов в условиях, подчиняющихся принципам зеленой химии.

В этом аспекте последние годы наблюдается всевозрастающий интерес к ионным жидкостям, обладающим уникальным набором физико-химических свойств, в частности, низким давлением пара, термической и химической стабильностью, высокой растворяющей способностью различного класса соединений, а также нелетучестью, что весьма важно с точки зрения экологичности. Благодаря комплексу перечисленных свойств, ионные жидкости представляют интерес во многих областях: в аналитической химии, в различных электрохимических методах анализа, в газовой хроматографии, в процессах синтеза в качестве каталитической системы, реакционной среды, а также в процессах жидкостной экстракции^{1–3}. Возможность варьирования структурного разнообразия и, следовательно, свойств направленным регулированием в составе катионного или анионного фрагмента обеспечивает весьма важную роль ионных жидкостей в качестве избирательного растворителя в процессах экстракционной очистки нефтяных фракций различного назначения.

Рост количества опубликованных в последние годы статей, монографий, посвященных применению ионных жидкостей в процессах экстракционной очистки нефтяных фракций, указывает на перспективность создания экологически чистых технологий, отвечающих требованиям «зеленой химии»^{4–6}.

Эффективность применения ионных жидкостей различного состава, синтезированных на основе муравьиной или уксусной кислоты с использованием в качестве аминного компонента N-метилпирролидона или морфолина, в процессах очистки керосиновых фракций, отличающихся как температурой кипения, так и содержанием ароматических углеводородов, показана в работах^{7,8}.

Результаты ионно-жидкостной экстракционной очистки вышеуказанной керосиновой фракции с использованием в качестве избирательного растворителя ионной жидкости на основе муравьиной кислоты и морфолина, а также уксусной кислоты и диэтиламина изложены в работе⁹. Было показано, что в случае осуществления процесса экстракционной очистки сырья поэтапно с использованием в качестве ионно-жидкостного экстрагента равного количества морфолинформиата достигалась практически полная деароматиза-

ция сырья с достаточно высоким выходом рафината (88.67% мас.).

В настоящей статье представлены результаты исследования процесса селективной очистки керосиновой фракции с температурой кипения 136–240 °С с применением в качестве экстрагента ионной жидкости на основе N-метилпирролидона и муравьиной кислоты – N-метилпирролидонформиата, синтезированной согласно¹⁰.

Материалы и методы исследования

Исследуемая керосиновая фракция характеризовалась следующими физико-химическими показателями:

плотность при 20 °С – 0.796 кг/м³;
показатель преломления при 20 °С – 1.440;
массовая доля ароматических углеводородов – 12%;
кислотность – 0.04 мг КОН на 100 см³ топлива;
молекулярная масса – 153.

ИК-спектральный анализ керосиновых образцов до и после ионно-жидкостной экстракционной очистки осуществлен на ИК-Фурье спектрометре ALPHA производства фирмы BRUKER (Германия) в диапазоне частот 600–4000 см^{–1}.

УФ-спектральный анализ образцов проводился на спектрометре UV/Vis 6850 фирмы JENWAY.

Остаточное содержание ароматиков образцах определяли методом сульфирования (ГОСТ 6994-74).

Процесс селективной очистки исследуемой в качестве сырья керосиновой фракции с пределом температур кипения 136–240 °С и содержанием ароматических углеводородов 12% мас. с использованием в качестве экстрагента N-метилпирролидонформиата осуществляли в круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой и термометром, при температуре 25 °С как в одну стадию, так и поэтапно. По завершении процесса экстракции очищенный керосин-рафинат отстаивался в течение 20–30 мин и далее сливанием отделялся от нижнего экстракционного раствора. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Результаты и их обсуждение

Циклом проводимых исследований по изучению зависимости выхода и степени деароматизации от количества экстрагента установлено, что с увеличением количества взятого ионно-жидкостного экстрагента по отношению к сырью выход рафината несколько снижается, однако, при этом наблюдается рост степени деароматизации очищенного керосина. В частности, при двукратном

избытке ионной жидкости к сырью рафинат, полученный с выходом 90.5%, характеризовался остаточным содержанием ароматических углеводородов 4.0% мас., в случае осуществления процесса экстракционной очистки в аналогичных условиях с четырехкратным избытком ионно-жидкостного экстрагента рафинат, полученный с 85.0% мас. выходом, характеризовался остаточным содержанием ароматики, равным 2% мас.

Как видно из табл. 1, при осуществлении процесса экстракционной очистки постадийно в очищенном керосине, полученном с выходом 87.5% мас., остаточное содержание ароматических углеводородов составляет 1.5% мас., степень деароматизации 87.5% мас.

Полученные результаты были подтверждены сравнительным УФ и ИК спектральным анализом образцов керосина до и после ионно-жидкостной экстракционной очистки. и установлено, что керосиновая фракция после одностадийной экстракционной очистки с трехкратным избытком N-метилпирролидонформиатной ионной жидкости характеризуется остаточным содержанием ароматических углеводородов 4.11% мас., при этом содержание производных бензола снижается с 6.3 до 4.1% мас., нафталиновых углеводородов с 5.7% мас. до 0.01% мас., а фенантрены и антрацены полностью удаляются (рис. 1, табл. 2).

В рафинате, полученном после постадийной очистки на первом этапе равным количеством, а на втором и третьем этапах двукратным избытком ионной жидкости содержание ароматических углеводородов составляло 3.5% мас. При этом необходимо отметить, что в процессе ионно-жидкостной экстракционной очистки наблюдается удаление производных би- и трициклических ароматических углеводородов, содержащихся в составе керосиновой фракции.

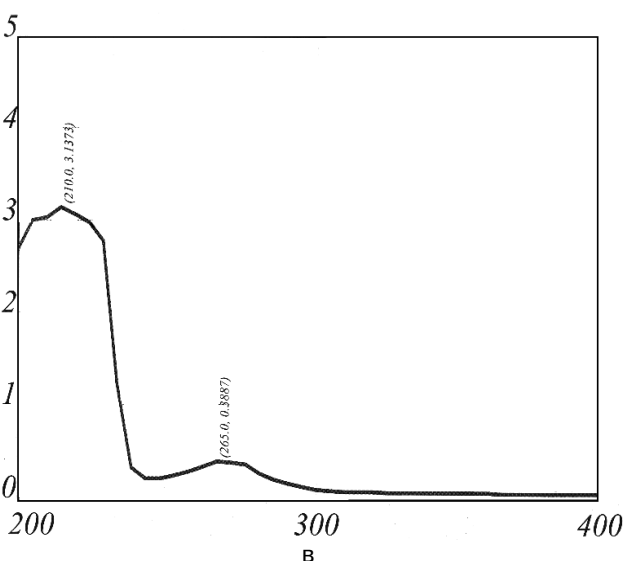
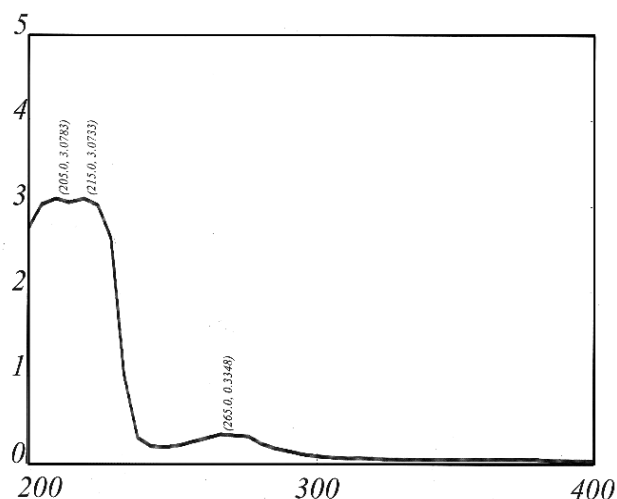
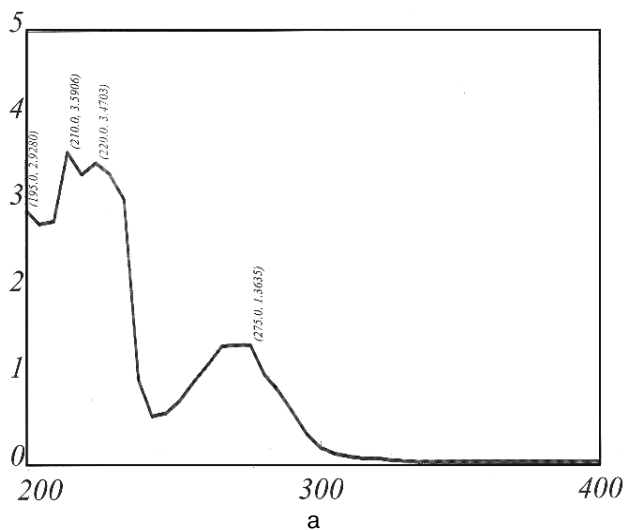


Рис. 1. УФ спектры исходной керосиновой фракции с пределом кипения 136–240 °С (а) и образцов рафината, полученных одностадийной (б) и поэтапной (в) очисткой

Как видно из рис. 2, ИК спектр исходной керосиновой фракции характеризуется наличием деформационных (723, 1377, 1457 см^{-1}) и валентных (2853, 2921, 2953 см^{-1}) колебаний С–Н связи метильных (CH_3) и метиленовых (CH_2) групп, а также деформационных (698, 739, 767, 781, 806, 1607 см^{-1}) колебаний С–Н связи замещенного бензольного кольца (рис. 2а). ИК спектры рафинатов, полученных одностадийной и поэтапной очисткой указанной керосиновой фракции, также характеризуются наличием полос поглощения, отвечающим С–Н связям метильных и метиленовых групп, а также замещенного бензольного кольца.

Однако в ИК спектрах образцов рафината наблюдается снижение интенсивностей перечисленных полос поглощения, характеризующие С–Н связи бензольного кольца, а полоса поглощения в области 1607 см^{-1} практически не наблюда-

Зависимость эффективности процесса экстракционной очистки керосиновой фракции от условий экстракции

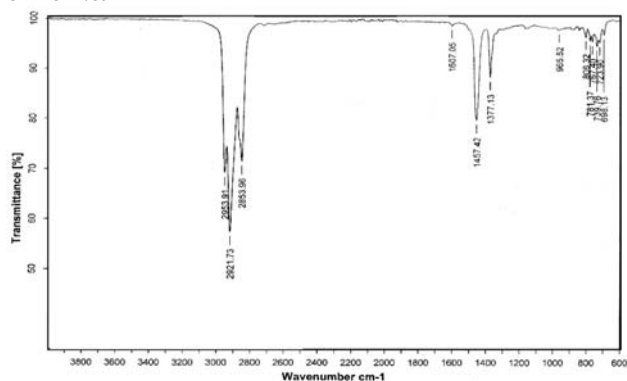
Массовое соотношение ИЖ:сырье	Кол-во стадий	Время контакта компонентов, ч	Выход рафината, % мас.	Показатели рафината			
				Остаточное содержание ароматических углеводородов, % мас.	Степень деароматизации, %	n_D^{20}	d_4^{20}
2:1	1	2.0	90.5	4.0	66.7	1.4370	0.800
3:1	1	2.0	87.4	3.0	75.0	1.4370	0.7990
4:1	1	2.0	85.0	2.0	83.33	1.4369	0.7980
1:1	3	1.0	90.65	4.5	62.5	1.4372	0.810
2:1		1.0	88.35	3.0	75.0	1.4370	0.7988
2:1		1.0	86.16	1.5	87.5	1.4362	0.7974

Таблица 2

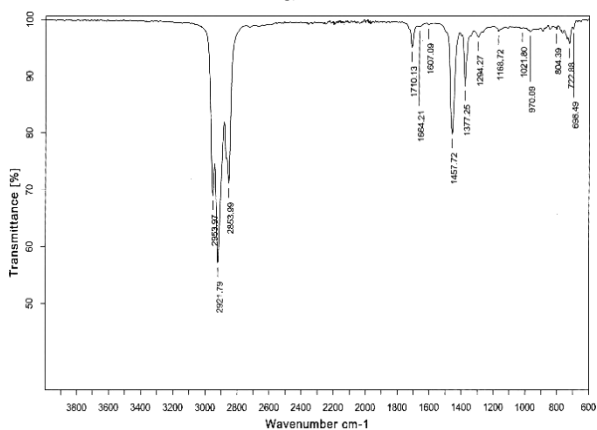
Групповой углеводородный состав керосиновой фракции с температурой кипения 136–240 °С до и после экстракционной очистки

Образцы	Ароматические углеводороды, % мас.				
	Производные бензола	Нафталины	Фенантроны	Антрацены	Всего
Исходный керосин	6.3	5.7	1.2	0.02	13.22
Рафинат, полученный одностадийной очисткой	4.1	0.01	-	-	4.11
Рафинат, полученный поэтапной очисткой	3.51	-	-	-	3.51

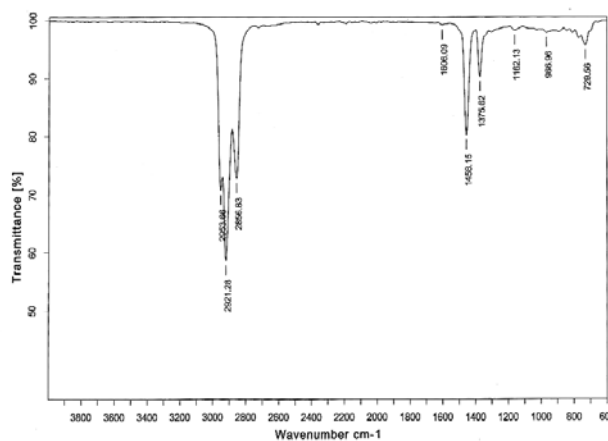
ется, что говорит о деароматизации керосиновой фракции при ионно-жидкостной экстракционной очистке.



а



б



в

Рис. 2. ИК-спектр керосиновой фракции с пределом кипения 136–240 °С (а) и рафината, полученных одностадийной (б) и трехстадийной (в) очисткой

Таким образом, полученные результаты показывают возможность эффективной деароматизации керосина с пределом кипения 136–240 °С методом ионно-жидкостной экстракционной очистки с использованием в качестве избирательного растворителя N-метилпирролидонформата, что может послужить весьма перспективной заменой токсичных органических растворителей на экологически безопасные ионные жидкости в процессе экстракционной очистки керосиновой фракции.

Литература

1. Ахмедова С.З., Аббасов В.М., Талыбов А.Г., Сеидова С.А. Этерификация гептановой кислоты первичными спиртами, катализируемая N-метилпирролидон гидросульфатом // Химические проблемы. – 2016. – №1. – С.86-93.
2. Сеидова С.А. Экстракционные методы очистки моторного топлива // Химия и химическая технология. – 2019. – №10. – С.30-39.
3. Swapnil D., Kailas W., Mahesh V. Ionic liquids: environmentally benign solvent for extractive deep-desulfurization of liquid fuels // Journal of Modern Chemistry & Chemical Technology. – 2014. – №5(3). – Pp. 28-34.
4. Ибрагимова М.Д., Сеидова С.А., Гусейнов Г.Д., Ахмедбекова С.Ф. Ионно-жидкостная экстракционная очистка дизельных фракций с различным содержанием ароматических и сернистых соединений // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2019. – №4. – С.26-32.
5. Parul T., Deepali J. A review of green solvent ionic liquids: as a future solvent // Journal of Advanced Scientific Research. – 2022. – №13 (6). – Pp.1-16.
6. Gaile A. A., Vereshchagin A. V., Klementeva V. N. Refining of Diesel and Ship Fuels by Extraction and Combined Methods. Part 1. Use of Ionic Liquids as Extractants. Russian Journal of Applied Chemistry. – 2019. – V.92, №4. – Pp.411-435.
7. Ibragimova M.J., Mamedova T.A., Guseinov G.J., Seidova S.A., Nagiyev V.A., Dzhaifarova R.A. Research into kerosene fraction dearomatization process by means of ion-liquid extraction // Chemical Problems. – 2019. – №4(17). – Pp.576-586.
8. Ибрагимова М.Д., Гусейнов Г.Д., Алиева С.Г., Сеидова С.А. Исследование структурно-группового состава рафината и экстракта от процесса ионно-жидкостной экстракционной очистки керосиновых фракций // Научные труды Нахичеванского Гос. Университета. – 2020. – №3(104). – С.131-136.
9. Guseynov H.J. Study of kerosene dearomatization by IR and UV spectral analysis // Modern Physics Letters B. – 2021. – V.35, №12. – Pp.2150505(1-7).
10. Ибрагимова М.Д., Нагиев В.А., Пашаева З.Н., Сеидова С.А., Абдуллаева Ф.М., Ахмедбекова С.Ф., Абдуллаева Х.А. Синтез ионных жидкостей на основе муравьиной и уксусной кислоты и физико-химические методы их исследования // Journal of Baku Engineering University, Chemistry and Biology. – 2016. – №1-2. – Pp.101-107.

References

1. Akhmadova S.Z., Abbasov V.M., Talibov A.H., Suleymanova S.A., Seidova S.A. *Eterifikatsiya heptanovoy kisloty pervichnymi spirtami, kataliziruyemaya N-metilpirrolidon gidrosul'fatom* [Esterification of heptanoic acid with primary alcohols catalyzed by N-methylpyrrolidone hydrogensulfate]. *Khimicheskiye problemy* [Chemical problems], 2016, no.1, pp.86-93.
2. Seidova S.A. *Ekstraktsionnyye metody ochistki motornogo topliva* [Extraction methods of cleaning of motor fuel]. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Chemistry and chemical technology], 2019, no.10, pp.30-39.
3. Swapnil D., Kailas W., Mahesh V. [Ionic liquids: environmentally benign solvent for extractive deep-desulfurization of liquid fuels]. *Journal of Modern Chemistry & Chemical Technology*, 2014, no.5(3), pp.28-34.
4. Ibragimova M.D., Seidova S.A., Aliyeva S.Q., Guseynov H.D., Akhmedbekova S.F. *Ionno-zhidkostnaya ekstraktsionnaya ochistka dizel'nykh fraktsiy s razlichnym soderzhaneyem aromaticheskikh i sermistykh soyedineniy* [Ion liquid in the process of extraction cleaning of diesel fractions with different content of aromatic and sulfur compounds]. *Vestnik VGU. Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya* [Proceedings of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy], 2019, no.4, pp.26-32.
5. Parul T., Deepali J. [A review of green solvent ionic liquids: as a future solvent]. *Journal of Advanced Scientific Research*, 2022, no.13 (6), pp.1-16.
6. Gaile A. A., Vereshchagin A. V., Klementeva V. N. [Refining of Diesel and Ship Fuels by Extraction and Combined Methods. Part 1. Use of Ionic Liquids as Extractants]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2019, vol.92, no.4, pp.411-435.
7. Ibragimova M.J., Mamedova T.A., Guseinov G.J., Seidova S.A., Nagiyev V.A., Dzhaifarova R.A. [Research into kerosene fraction dearomatization process by means of ion-liquid extraction]. *Chemical Problems*, 2019, no.4(17), pp.576-586.
8. Ibragimova M.D., Guseynov H.J., Aliyeva S.Q., Seidova S.A. *Issledovaniye strukturno-grupпового sostava rafinata i ekstrakta ot protsesssa ionno-zhidkostnoy ekstraktsionnoy ochistki kerosinovykh fraktsiy* [Study of the structural-group composition of the raffinate and extract from the process of ion-liquid extraction purification of kerosene fractions]. *Nauchnye trudy Nakhichevanskogo Gos. Universiteta* [Scientific works of the Nakhichevan State University], 2020, no.3(104), pp.131-136.
9. Guseynov H.J. [Study of kerosene dearomatization by IR and UV spectral analysis]. *Modern Physics Letters B*, 2021, vol.35, no.12, pp.2150505(1-7).
10. Ibragimova M.D., Nagiyev V.A., Pashaeva Z.N., Seidova S.A., Abdullaeva F.M., Akhmedbekova S.F., Abdullaeva Kh.A. *Sintez ionnykh zhidkostey na osnove murav'inoi i uksusnoy kisloty i fiziko-khimicheskiye metody ikh issledovaniya* [Synthesis of ionic liquids based on formic and acetic acids and physicochemical methods for their study]. *Journal of Baku Engineering University, Chemistry and Biology*, 2016, no.1-2, pp.101-107.

С. Р. Сахибгареев (асс.)¹, А. Д. Бадикова (д.т.н., проф., зав. каф.)¹,
М. А. Цадкин (д.т.н., проф.)², М. Р. Султанова (асс.)¹, Л. Ф. Магсумова (магистрант)¹

ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ МАЗУТА В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРФЕРРАТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет
кафедра физической и органической химии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: samat.sax2014@yandex.ru

² Уфимский университет науки и технологий,
кафедра высокомолекулярных соединений и общей химической технологии
450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32 к.3; e-mail: tsadkin@yandex.ru

S. R. Sakhibgareev¹, A. D. Badikova¹, M. A. Tsadkin², M. R. Sultanova¹, L. F. Magsumova¹

THERMOCATALYTIC DESTRUCTION OF FIRING OIL IN THE PRESENCE OF A CHLOROFERRATE CATALYST

¹ Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: samat.sax2014@yandex.ru

² Ufa University of Science and Technology
32, Zaki Validi Str., 450076, Ufa, Russia; e-mail: tsadkin@yandex.ru

Рассмотрены закономерности протекания термокаталитической деструкции тяжелого нефтяного сырья на примере мазута западно-сибирской нефти. Процесс проводился в проточной системе в присутствии хлорферратного катализатора, где активным компонентом является хлорферратный комплекс (NaFeCl_4), нанесенный на глубокодекатионированный цеолит HYmmm высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой: микро-, мезо-, макропористый. Определены физико-химические свойства катализатора, характеристики процесса: выходы газообразных и жидких углеводородов в зависимости от температурных режимов проведения процесса (450–550 °C) при постоянной объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹. Экспериментально получены данные термокаталитической деструкции мазута: при температуре 550 °C выход низших олефинов ($\text{C}_2\text{--C}_4$) превысил 17% мас. на сырье. В интервале температур от 450 до 550 °C наблюдается снижение выхода светлых углеводородов более чем на 3% мас., а выход бензиновой фракции, наоборот, незначительно увеличивается с 36.64 до 37.45 % мас.

Ключевые слова: сканирующая электронная микроскопия; термокаталитическая деструкция; тяжелое нефтяное сырье; фазовый состав; характеристики пористой структуры; хлорферратный катализатор.

The regularities of the thermocatalytic destruction of heavy petroleum feedstock are considered, using the example of fuel oil from West Siberian oil. The process was carried out in a flow system in the presence of a chloroferrate catalyst, where the active component is a chloroferrate complex (NaFeCl_4) deposited on deeply decationized HYmmm zeolite of a high degree of crystallinity with a hierarchical porous structure: micro-, meso-, macroporous. The physical and chemical properties of the catalyst and the characteristics of the process were studied: the yields of gaseous and liquid hydrocarbons depending on the temperature conditions of the process (450–550 °C) at a constant volumetric feed rate of raw materials 2 h⁻¹. Data on the thermal catalytic destruction of fuel oil were experimentally obtained; at a temperature of 550 °C, the yield of lower olefinic hydrocarbons ($\text{C}_2\text{--C}_4$) was over 17% wt. for raw materials. In the temperature range from 450 to 550 °C a decrease in the yield of light hydrocarbons by more than 3% wt. is observed, and the yield of the gasoline fraction, on the contrary, increases slightly from 36.64 up to 37.45 % wt.

Key words: chloroferrate catalyst; heavy petroleum feedstock; phase composition; porous structure characteristics; scanning electron microscopy; thermal catalytic destruction.

Дата поступления 10.03.23

Мировая энергетическая инфраструктура сталкивается с серьезными проблемами в связи с переходом к более устойчивым и эффективным источникам энергии. Мазут, как сырье, ассоциируется с низким качеством топлива и высокими выбросами загрязняющих веществ, приводящих к серьезным экологическим проблемам¹⁻⁴. Тем не менее, с использованием современных каталитических технологий, процесс его переработки может быть трансформирован в инновационный и экологически безопасный процесс за счет значительного увеличения выхода ценных продуктов, снижения выбросов вредных веществ и повышения эффективности использования энергоресурсов^{1, 3, 5-7}.

Одним из важнейших термокаталитических процессов в этой индустрии является каталитический крекинг. Этот высокотехнологичный метод играет ключевую роль в мировой нефтепереработке, обеспечивая производство высокоценных нефтепродуктов^{2, 8-12}.

В настоящее время в развитых странах основным направлением модернизации процесса крекинга является разработка высокоэффективных каталитических систем. В ряде работ^{5-10, 12, 13} представлен значительный интерес к модифицированию поверхности цеолитов путем добавления активных металло-ионных центров и комплексных соединений для термокаталитической деструкции различного углеводородного сырья, в том числе и тяжелого. Такой метод является одним из перспективных направлений в нефтегазоперерабатывающей отрасли для создания высокоактивных и селективных катализаторов полифункционального действия^{7, 10}.

Целью данной работы является исследование физико-химических характеристик хлорферратного катализатора: адсорбционные характеристики, морфология поверхности и рентгенофазовый анализ; закономерностей активности хлорферратного катализатора в условиях изменения температур процесса термокаталитической деструкции мазута западно-сибирской нефти с получением высоких выходов целевых продуктов.

Материалы и методы исследования

Термокаталитическую деструкцию мазута западно-сибирской нефти проводили в присутствии металлокомплексного катализатора, где активным компонентом являлся хлорферратный комплекс (NaFeCl_4) в количестве 10%, нанесенный на носитель, представляющий собой глубокодекатенированный цеолит Ymmm кислой H-формы.

Получение хлорферратного комплекса производили в лабораторном реакторе путем спекания хлорида натрия (NaCl) марки «хч» и хлорида железа (III) (FeCl_3) марки «ч», взятых в эквимольном соотношении. Синтез хлорферратного комплекса проводили путем выдерживания расплава солей при температуре 310 ± 1 °C в течение 10–15 мин.

Полученный хлорферратный комплекс в виде расплава в дальнейшем наносили на предварительно прокаленный при 350 °C активный носитель – глубокодекатенированный цеолит Y высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой: микро-, мезо-, макропористый (HYmm) в массовом соотношении «хлорферратный комплекс:носитель», равном 1:10 (10% хлорферратный комплекс/цеолит HYmm). Спекание проводили до образования однородной массы.

Методы исследования физико-химических свойств катализатора

Адсорбционные свойства металлокомплексных катализаторов изучали методом эксикатора⁵, основанном на определении полного насыщения образцов катализатора парами следующих адсорбатов: вода (для определения объема микропор), бензол (макропор), или *n*-гептан (мезопор) в стандартных условиях испытаний (20 °C и давлении 1 атм). Образцы катализаторов массой 0.2–0.3 г подвергали удалению адсорбированной влаги в муфельной печи при температуре 400–450 °C в течение 2–3 ч, после чего выдерживали в эксикаторе, где поддерживали определенную концентрацию паров адсорбата. Время стадии полной адсорбции образцов составляла 48 ч. Для изучения кинетики достижения равновесной адсорбционной емкости образцов катализаторов по водяному пару, бензолу или *n*-гептану проводили взвешивание через 2, 4, 6, 8, 12 и 24 ч.

Исследование морфологии и размеров кристаллов образцов катализаторов осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе Hitachi SU8000. Съемка изображений велась в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 2 кВ и рабочем расстоянии 8–10 мм.

Съемки дифрактограмм металлокомплексных каталитических систем проводили на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker) в монохроматизированном излучении, представляющем собой рентгеновское излучение от трубок до $K\alpha$ линий (8.05 кэВ для меди), при напряжении 40 кВ, и силе тока 40 мА.

Методика термокаталитической деструкции тяжелого нефтяного сырья в проточном реакторе

В качестве сырья термодеструкции был использован мазут западно-сибирской нефти с установки АВТЗ, 4 цеха №2 НУНПЗ.

Термокаталитическое превращение мазута проводили на опытной установке с реактором проточного типа с объемом обогреваемой зоны 200 см³ (рис. 1). Из мерной сырьевой емкости сырье подавали с помощью перистальтического насоса типа РР-2-1Б в печь предварительного нагрева, откуда оно поступало в верхнюю часть реактора со стационарным слоем катализатора. Обогрев реакционной зоны осуществляли с помощью лабораторной трубчатой печи РТФ 12/50/250, а контроль температуры – с помощью термопара с регистрацией потенциометром. Продукты превращения конденсировались в системе холодильников, жидкие продукты улавливались в приемнике конденсата. Газообразные продукты, пройдя через ловушку, поступали в барабанный счетчик с жидкостным затвором.

В сборнике сепаратора, помещенном в сосуд со льдом, собирались жидкие продукты реакции. С помощью газового счетчика ГСБ-400 измеряли объем отходящих газов. Отбор газовой пробы на анализ осуществляли с помощью крана-дозатора.

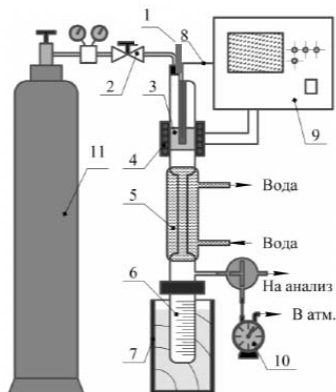


Рис. 1. Экспериментальная установка для деструктивнокаталитической переработки в проточной системе: 1 – система ввода тяжелого нефтяного сырья; 2 – редуктор; 3 – реактор; 4 – электрическая печь; 5 – водяной холодильник; 6 – сборник дистиллята; 7 – сосуд для конденсации газообразных веществ; 8 – термопара; 9 – терморегулятор ТК-4к; 10 – газосчетчик барабанный ГСБ-400; 11 – баллон с инертным газом

Состав газообразных продуктов определяли на газовом хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000 с капиллярной колонкой DB-1, 100 м × 0.25 мм × 0.50 мкм. Режим работы хроматографа: температура испарителя 100 °С, детектор ДТП, выдержка начальной изотермы 5 мин, скорость потока газа-носителя 5–60 см/мин, скорость подъема

температуры колонки 5 °С/мин. В качестве газа-носителя использовали гелий в режиме поддержания постоянного давления перед колонкой 100 кПа, коэффициент деления потока 1/30, режим экономии газа. Жидкие продукты анализировали на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2020 с применением капиллярной колонки Rxi-5 ms 60 м × 0.25 мм × 1.0 мкм. В качестве газа-носителя использовали гелий. Скорость потока составляла 1.3 мл/мин. Температура термостата колонки программировалась по следующей программе: 40 °С в течение 3 мин, затем подъем температуры со скоростью 8 °С/мин до 310 °С. Параметры Масс-спектрального детектора: температура источника ионов 200 °С, напряжение детектора 0.88 кВ, максимальная температура интерфейса 200 °С.

Обсуждение результатов

Характеристики и показатели исходного мазута нефти представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические характеристики и показатели мазута западно-сибирской нефти

Показатели	Значения
Плотность при 20 °С, кг/м ³	972
Содержание, % мас.: общей серы	2.981
воды	менее 0.03
механических примесей	не более 1.00
Фракционный состав, % мас.	
350	26.23
370	0.93
400	2.38
420	0.92
440	0.67
460	1.54
480	1.53
500	4.27
500+	60.91
Потери	0.61

Как видно из табл. 1 исходный мазут имеет широкий фракционный состав, однако значительную часть – более 60% мас., составляет фракция выкипающая при температуре 500 °С и выше.

В табл. 2 приведены характеристики пористой структуры образцов катализаторов: НУmmn без модификации и металлокомплексного катализатора – 10% хлорферратный комплекс/цеолит НУmmn.

Данные табл. 2 свидетельствуют о том, что при нанесении расплава хлорферратного комплекса на поверхность цеолитсодержащего носителя не происходит морфологических структурных изменений и не наблюдаются выделения значительного количества аморфной фазы исходного носителя. Модифицирование поверхности носи-

теля хлорферратным комплексом приводит к увеличению суммарного объема пор на $0.1327 \text{ см}^3/\text{г}$ по сравнению с исходным носителем.

Таблица 2

Характеристики пористой структуры образцов опытных каталитических систем

Образцы катализаторов	V пор, $\text{см}^3/\text{г}$			
	микро-	мезо-	макро-	общий
HYmm	0.2073	0.1292	0.1661	0.5026
10% хлорферратный комплекс/ цеолит HYmm	0.2201	0.1262	0.2890	0.6353

На рис. 2 представлены рентгенограммы исходного носителя и металлокомплексного катализатора.

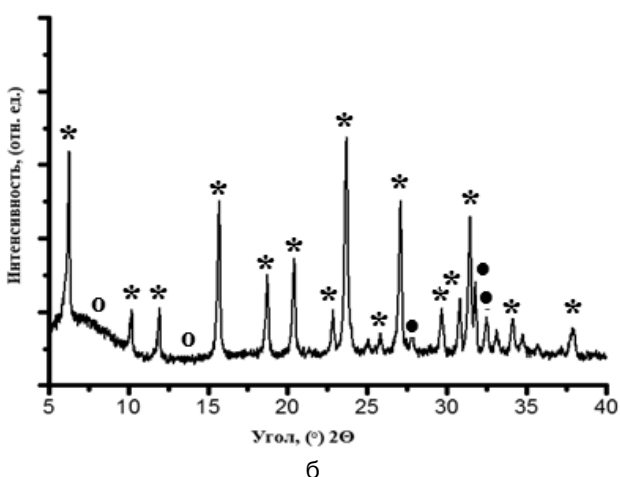
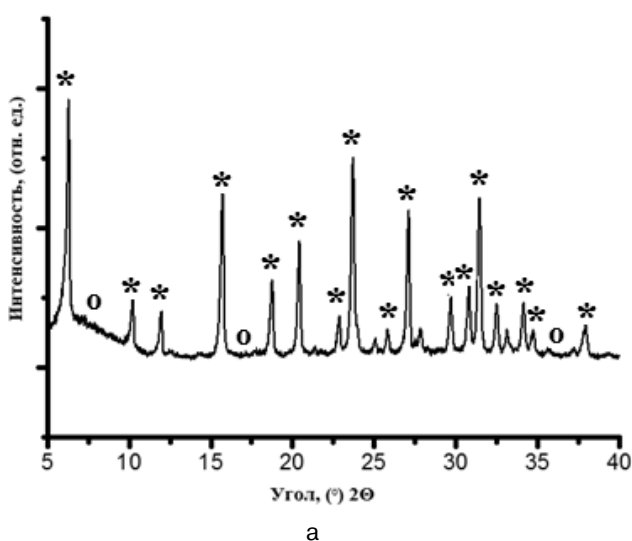
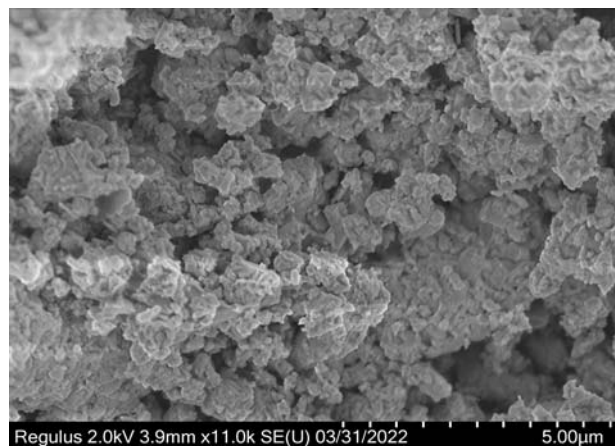


Рис. 2. Рентгенограммы исходного носителя и модифицированного хлорферратным комплексом: а – HYmm; б – 10% хлорферратный комплекс/цеолит HYmm

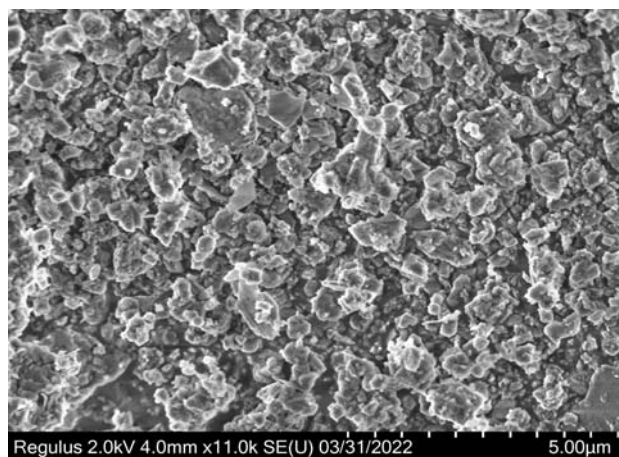
Из рис. 2 видно, что рентгенограмма металлокомплексного катализатора с хлорферратным комплексом отражает все типичные пики исходного носителя - HYmm, однако, в области 15–40°

угла 2θ наблюдается появление новых рентгеновских пиков, что свидетельствует о наличии на поверхности новых структурных образований, соответствующих локализации молекул хлорферратного комплекса.

На рис. 3 представлены данные структурных особенностей образцов катализаторов, полученные с использованием метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).



а



б

Рис. 3. Снимки СЭМ порошкообразных образцов: а – HYmm; б – 10% хлорферратный комплекс/цеолит HYmm

Из рис. 3 видно, что поверхность цеолитсодержащей металлокомплексной каталитической системы на основе HYmm представляет собой псевдосферические агрегаты размерами, не превышающими 6 мкм, и состоящие из нанокристаллов кубической формы размерами 200–300 нм.

В табл. 3 представлены результаты термокаталитической деструкции мазута западно-сибирской нефти в присутствии металлокомплексного катализатора – 10% хлорферратный комплекс/цеолит HYmm в температурном диапазоне 450–550 °С при постоянной скорости подачи сырья 2.0 ч^{-1} .

Таблица 3
Экспериментальные результаты

Показатели	Температура, °С		
	450	500	550
Выход газообразных продуктов, % мас.	16.68	23.96	29.17
Состав газа, % мас.			
CH ₄	1.43	1.96	2.40
CO ₂	–	–	0.11
C ₂ H ₄	3.17	4.78	5.43
C ₂ H ₆	2.70	3.81	4.27
H ₂ S	0.22	0.40	0.42
C ₃ H ₆	2.56	3.69	4.88
C ₃ H ₈	2.31	2.97	3.39
изо-C ₄ H ₁₀	0.37	0.54	0.57
Σизо, α-C ₄ H ₈	2.59	3.20	3.83
n-C ₄ H ₁₀	0.36	0.52	0.93
транс-C ₄ H ₈	0.47	1.14	1.69
цис-C ₄ H ₈	0.50	0.95	1.25
В том числе:			
ΣC ₂ –C ₄ олефинов, % мас.	9.29	13.76	17.08
ΣC ₄ олефинов, % мас.	3.56	5.29	6.77
Выход жидких продуктов, % мас., в том числе, % мас.:	80.74	73.30	67.66
выход светлых н.к. 350 °С	63.17	64.30	60.91
выход бензиновой фракции	36.27	36.64	37.45
Коксообразование, % мас.	2.58	2.74	3.17

Экспериментальные данные табл. 3 свидетельствуют о том, что процессы глубокой термодеструкции мазута в ценные целевые продукты (ненасыщенные углеводороды состава C₂–C₄, светлые и бензиновая фракция) наблюдаются при температуре 500–550 °С. Выходы низших олефиновых углеводородов, преимущественно C₂–C₄ олефинов, составили свыше 17% мас. на сырье. В этом же интервале температур наблюдается снижение выхода светлых углеводородов более, чем на 3% мас., а выход бензиновой фракции, наоборот, незначительно увеличивается с 36.64 до 37.45% мас.

Таким образом, в ходе исследования было обнаружено, что разработанный металлокомплексный катализатор – 10% хлорферратный комплекс/цеолит HYmmn проявил исключительную активность и селективность при термokatалитической деструкции тяжелого нефтяного сырья, в условиях каталитического крекинга, с получением высоких выходов газообразных углеводородов, олефинов состава C₂–C₄, светлых и бензиновой фракции.

Литература

1. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. – Уфа: Гилем, 2002. – 627 с.
2. Соляр Б.З., Аладышева Э.З., Галиев Р.Г., Хавкин В.А. Каталитический крекинг остаточного нефтяного сырья // Технологии нефти и газа. – 2009. – №1. – С.3-11.
3. Eletsky P.M., Mironenko O.O., Selishcheva S.A., Yakovlev V.A. Investigation of heavy oil catalytic steam cracking with dispersed catalysts. Choice of the optimal mode for steam cracking without catalyst // Catalysis in industry. – 2016. – №1. – Pp.50-56.
4. Lappas A.A., Iatridis D.K., Papapetrou M.C. Feedstock and catalyst effects in fluid catalytic cracking – Comparative yields in bench scale and pilot plant reactors // Chemical Engineering Journal. – 2015. – №278. – С.141-149.
5. Sakhibgareev S.R., Tsadkin M.A., Badikova A.D., Gumerova E.F. Catalysts for destruction of hydrocarbon raw materials based on barium chloride // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2022. – Т.65, №9. – С.64-73.
6. Нефедов Б. К., Радченко Е. Д., Алиев Р. Р. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти. – М.: Химия, 1992. – 265 с.
7. Бадикова А.Д., Цадкин М.А., Сахибгареев С.Р., Гумерова Э.Ф., Рулло А.В. Каталитический крекинг мазута на цеолитсодержащем ферратном катализаторе // Химия и технология топлив и масел. – 2022. – №3 (631). – С.43-47.
8. Патент РФ №2780730 Способ переработки мазута каталитическим крекингом в присутствии двойной соли NaCl-AlCl₃ / Сахибгареев С.Р., Бадикова А.Д., Цадкин М.А. // Б.И. – 2022. – №28.

References

1. Akhmetov S.A. *Tekhnologiya glubokoy pererabotki nefiti i gaza* [Technology of deep processing of oil and gas: a textbook for universities]. Ufa, Gilem Publ., 2002, 627 p.
2. Solyar B.Z., Aladysheva E.Z., Galiev R.G., Khavkin V.A. *Kataliticheskiy kreking ostatochnogo neftyanogo syr'ya* [Catalytic cracking of residual petroleum feedstock]. *Tekhnologii nefiti i gaza* [Oil and Gas Technologies], 2009, no.1, pp.3-11.
3. Eletsky P.M., Mironenko O.O., Selishcheva S.A., Yakovlev V.A. [Investigation of heavy oil catalytic steam cracking with dispersed catalysts. Choice of the optimal mode for steam cracking without catalyst]. *Catalysis in industry*, 2016, no.1, pp.50-56.
4. Lappas A.A., Iatridis D.K., Papapetrou M.C. et al. [Feedstock and catalyst effects in fluid catalytic cracking – Comparative yields in bench scale and pilot plant reactors]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, no.278, pp.141-149.
5. Sakhibgareev S.R., Tsadkin M.A., Badikova A.D., Gumerova E.F. [Catalysts for destruction of hydrocarbon raw materials based on barium chloride]. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [ChemChemTech], 2022, vol.65, no.9, pp.64-73.
6. Nefedov B.K., Radchenko E.D., Aliev R.R. *Katalizatory protsessov uglublennoy pererabotki nefiti* [Catalysts of advanced oil refining processes]. Moscow, Nauka Publ., 1992, 265 p.
7. Badikova A.D., Tsadkin M. A., Sakhibgareev S. R., Gumerova E. F., Rullo A.V. *Kataliticheskiy kreking mazuta na tseolitsoderzhashchem ferratnom katalizatore* [Catalytic cracking of fuel oil on a zeolite-containing ferrate catalyst]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel*

9. Meng X., Xu C., Gao J., Zhang Q. Effect of catalyst to oil weight ratio on gaseous product distribution during heavy oil catalytic pyrolysis // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*.– 2004.– №43(8).– С.65-70.
10. Tsadkin M.A., Sakhibgareev S.R., Gumerova E.F., Badikova A.D. New type jet turbulent contactor for sulfuric acid alkylation of isobutane with olefins // *New Journal of Chemistry*.– 2022.– Т.46, №46.– С.22322-22331.
11. Доронин В.П., Липин П.В., Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Короткова Н.В., Горденко В.И. Перспективные разработки: катализаторы крекинга и добавки к ним // *Катализ в промышленности*.– 2014.– №5.– С.82-87.
12. Fumoto E., Sugimoto Y., Sato S., Takanohashi T. Catalytic cracking of heavy oil with iron oxidebased catalysts using hydrogen and oxygen species from steam // *Journal of the Japan Petroleum Institute*.– 2015.– №58.– Pp.329-335.
13. Venuto P.B., Habib E.T. Catalyst-feedstockengineering interactions in fluid catalytic cracking // *Catalysis Reviews*.– 2016.– V.18, №1.– Pp.25-30.
8. Sakhibgareev S.R., Badikova A.D., Zadkine M.A. *Sposob pererabotki mazuta kataliticheskim krekingom v prisutstvii dvoynoi soli NaCl-AlCl₃* [Method for processing fuel oil by catalytic cracking in the presence of double salt NaCl·AlCl₃]. Patent RF, no.2780730, 2021.
9. Meng X., Xu C., Gao J., Zhang Q. [Effect of catalyst to oil weight ratio on gaseous product distribution during heavy oil catalytic pyrolysis]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2004, no.43(8), pp.65-70.
10. Tsadkin M.A., Sakhibgareev S.R., Gumerova E.F., Badikova A.D. [New type jet turbulent contactor for sulfuric acid alkylation of isobutane with olefins]. *New Journal of Chemistry*, 2022, vol.46, no.46, pp.22322-22331.
11. Doronin V.P., Lipin P.V., Potapenko O.V., Sorokina T.P., Korotkova N.V., Gordenko V.I. *Perspektivnye razrabotki: katalizatory krekinga i dobavki k nim* [Promising developments: cracking catalysts and additives to them]. *Kataliz v promyshlennosti* [Catalysis in industry], 2014, no.5, pp.82-87.
12. Fumoto E., Sugimoto Y., Sato S., Takanohashi T. [Catalytic cracking of heavy oil with iron oxidebased catalysts using hydrogen and oxygen species from steam]. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 2015, no.58, pp.329-335.
13. Venuto P.B., Habib E.T. [Catalyst-feedstockengineering interactions in fluid catalytic cracking]. *Catalysis Reviews*, 2016, vol.18, no.1, pp.25-30.

И. И. Зарипов (асс.), А. Ф. Яковлева (магистрант), К. А. Мазитова (студ.),
Р. Р. Мухамедзянов (соиск.), А. С. Салов (к.т.н., доц.), А. Ф. Аминова (к.т.н., асс.)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ БИОЦИДНОЙ ДОБАВКИ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПВХ-МАТЕРИАЛОВ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра прикладных и естественнонаучных дисциплин
450080, г. Уфа, ул. Менделеева, 195; e-mail: alfya.yakovleva@yandex.ru

I. I. Zaripov, A. F. Yakovleva, K. A. Mazitova, R. R. Mukhamedzhanov, A. S. Salov, A. F. Aminova

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF A BIOCIDAL ADDITIVE ON THE STRENGTH CHARACTERISTICS OF PVC MATERIALS

Ufa State Petroleum Technological University
195, Mendeleeva Str., 450080, Ufa, Russia; e-mail: alfya.yakovleva@yandex.ru

Приведены результаты испытания рецептуры биостойкой ПВХ-композиции. В качестве антимикробной добавки использован 1-циклогексилгексагидро-1,2,4-триазиндион-3,5. Проведенные исследования деформационно-прочностных характеристик полученных образцов ПВХ-пленок показали, что при увеличении времени воздействия окружающей среды прочность при разрыве и относительное удлинение при разрыве уменьшаются, то есть полимерные пленки биоразлагаются. Также определена оптимальная доза биоцида, при которой происходит снижение скорости биоповреждений ПВХ-пластиката.

Ключевые слова: антимикробные модификаторы; биокоррозия; биоцид; биоцидная добавка; деструкторы; композиция; поливинилхлорид; ПВХ-пленка; ПВХ-рецептура.

Надежность полимерных изделий во многом определяется их стойкостью к воздействиям окружающей среды, естественной составляющей которой являются микроорганизмы (микроскопические грибы, бактерии, дрожжи и т.д.)^{1,2}. Микроорганизмы-деструкторы, воздействуя на объекты техники, вызывают повреждения последних: изменение структурных и функциональных характеристик вплоть до разрушения³⁻⁵.

Борьба с патогенной и технически вредной микрофлорой является одним из важных направлений ресурсосбережения и предотвращения потерь, связанных с биоповреждениями сырья, ма-

The results of testing the formulation of a bio-resistant PVC composition are presented. 1-cyclohexylhexahydro-1,2,4-triazinedione-3,5 was used as an antimicrobial additive. The conducted studies of the deformation and strength characteristics of the obtained PVC film samples have shown that with an increase in the time of environmental exposure, the tensile strength and elongation at break decrease, that is, polymer films biodegrade. The optimal dose of the biocide has also been determined, at which the rate of bio-damage of PVC plastic is reduced.

Key words: biocorrosion; biocide; biocidal additive; composition; destructors; elongation; microorganisms; polyvinyl chloride; PVC film; tensile strength.

териалов, изделий и конструкций, а также нарушением здоровья человека. Ущерб от биоповреждений оценивается в 2–3 % объема всей промышленной продукции⁶.

Широко распространенным способом борьбы с вредными микроорганизмами является использование антимикробных веществ с биостатическим или биоцидным действием.

К антимикробным веществам предъявляется ряд общих требований:

- высокая активность и эффективность действия против микроорганизмов-деструкторов и патогенов;

- низкая токсичность для человека и безопасность для окружающей среды;

Дата поступления 10.04.23

- низкая адаптируемость микроорганизмов;
- хорошая совместимость с полимерами и пролонгированное сохранение биоцидных свойств;
- низкая стоимость⁷.

В настоящее время разработаны антимикробные добавки для широкого спектра полимеров: поливинилхлорида (ПВХ), полиолефинов, полистирола и его сополимеров, полиамидов.

Как на российском, так и на мировом рынках до настоящего времени преобладают традиционные биоцидные препараты: хлорактивные, кислород-, и азотсодержащие, четвертичные аммониевые соединения, а также соли тяжелых металлов.

Хлорактивные соединения, хотя и подавляют большинство микроорганизмов, тем не менее недостаточно эффективны относительно спорных форм.

Кислородосодержащие соединения существенно менее активны, при этом большинство этих соединений весьма агрессивны и токсичны, их использование представляет серьезную угрозу для окружающей среды, людей, вызывают коррозию оборудования.

Четвертичные аммониевые соединения активно поражают разного рода микроорганизмы. Так, спектр биоцидного действия полигуанидинов весьма широк, уже в небольших концентрациях они весьма эффективны^{8,9}.

Из органических биоцидов прежде всего следует назвать салициланилид. Это соединение применяли в промышленных масштабах для защиты от биоповреждений пластифицированных поливинилхлоридных материалов. Салициланилид как антимикробная добавка обладает массой превосходных свойств: он плохо растворяется в воде, вполне стабилен при нагревании, достаточно биоциден при низких концентрациях и при этом сравнительно дешев. Некоторые исследователи утверждают, что еще более эффективна цинковая соль салициланилида¹⁰.

Самыми известными металлоорганическими биоцидами являются соединения мышьяка, например такие как оксидбисореноксиарсины. Несмотря на то, что эти добавки очень эффективны и экономичны, их использование ограничено по экологическим соображениям и их долгосрочной токсичности. В результате растет спрос на химические вещества, не содержащие мышьяка такие как бисфенолы, триазины, силатраны, производные станилтиосилатов, хлортиобензойные кислоты, дитиокарбаминовых кислот, акрилзамещанные пираны, соединения фуранового ряда.

К настоящему времени считается установленной свойственная всем терпеноидам антимик-

робная активность. Разработан широкий спектр высокоэффективных продуктов этого ряда на основе отечественного лесохимического возобновляемого сырья¹¹.

Наиболее распространенными являются биоциды полученные на основе канифоли, скипидара и таллового масла. Канифоль находит широкое применение в промышленности в композиционных составах различного назначения, благодаря уникальной возможности совмещаться с некоторыми полимерными материалами¹².

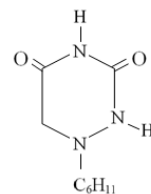
Среди соединений с антимикробным действием известны металлосодержащие биоциды - оловоорганические соединения и соединения серебра и цинка.

В качестве неорганических антимикробных модификаторов применяют, в основном соединения серебра и цинка, имеющие очень низкий уровень токсичности. Натуральные антимикробные модификаторы обычно комбинируют с добавками, повышающими совместимость их с полимером и регулирующими миграцию на поверхности изделия¹³⁻¹⁵.

Несмотря на широкий ряд разработанных биоцидов основная проблема применения антимикробных препаратов связана с быстрым снижением их активности и эффективности действия против микроорганизмов с увеличением времени использования. Причина этого обусловлена адаптацией клеток и повышением их резистентности. То есть активность антимикробных соединений снижается при воздействии внешних факторов: света, влаги, кислорода воздуха¹⁶. Поэтому расширение ассортимента биоцидов была и остается актуальной задачей.

Материалы и методы исследования

Нами для подавления биоповреждений ПВХ-пленок использован полученный ранее 1-циклогексилгексагидро-1,2,4-триазиндион-3,5¹⁷.



Целевой 1-циклогексилгексагидро-1,2,4-триазиндион-3,5 представляет собой твердое вещество желтого цвета, температура плавления 217 °С.

В работе использовали промышленные образцы суспензионного ПВХ с константой Фикентчера в интервале 58-70 (ПВХ С 6358 М; ПВХ С 5859 ПЖ; ПВХ С 6669 ПЖ; ПВХ С 7059) и эмульсионного ПВХ (ПВХ ЕП 6602 С) с $K_{\phi} = 67$.

Методика приготовления образцов ПВХ-композиций

Для изготовления опытных образцов все ингредиенты поливинилхлоридной композиции перемешивали в лабораторном двухстадийном смесителе ТГНК 5 в течение 60 мин. Для проведения испытаний композиций изготавливали образцы в виде пластифицированных пленок. ПВХ-пленки готовились на двухвалковых вальцах «SCAMEX» при температурном интервале 165–175 °С в течение 5–10 мин.

Одним из лабораторных методов оценки биоразлагаемости полимерных композиций является изменение физико-механических показателей ПВХ-образцов при длительном контакте исследуемых пластиков с почвой^{18–20}.

При проведении натурных испытаний ПВХ-пленки поместили в почву на глубину 15 см и выдерживали в течение 6 месяцев.

Биокоррозия пластиков в почве является сложным процессом, на скорость которого влияют строения и свойства полимерного материала и окружающие условия – влажность, температура, кислотность среды, свет, а также контакт с почвой и тип почвы. Немаловажным фактором является глубина погружения образцов, так как только верхний слой грунта (≤15 см) является наиболее насыщенным различными микроорганизмами-деструкторами.

Для изучения степени биоповреждения ПВХ-пленок изучались деформационно-прочностные характеристики выдержанных в почве образцов.

Прочность при разрыве измеряли согласно ГОСТ 11262-2017 (при $T = 23 \pm 2$ °С)²¹. Образцы композиции кондиционировали по ГОСТ 12423-66²². В качестве величины начального поперечного сечения образцов применяли среднее арифметическое значение толщины и ширины, измеренной в трех местах.

Образцы композита, с нанесенными заранее метками, вносили в испытательную машину, таким образом, чтобы направление движения подвижного зажима соответствовало направлению осей зажимов и образца.

Значение прочности при разрыве поливинилхлоридного пластика (Н/мм, (МПа)), рассчитывали по формуле:

$$P_n = F / S_{сеч}$$

где F – нагрузка, при которой образец разрушился, Н;
 $S_{сеч}$ – начальное поперечное сечение образца, мм².

Относительное удлинение при разрыве определяли по ГОСТ 11262-2017 (при $T = 23 \pm 2$ °С).

Образцы пластика помещали в испытательную машину аналогично определению прочности при разрыве. Для устранения смещения образца при испытании зажимы испытательной машины затягивались равномерно.

Значение относительного удлинения при разрыве пластика (U , %) рассчитывали по формуле:

$$U = ((l_k - l_n) / l_n) 100,$$

где l_k – длина образца в момент разрыва, мм;
 l_n – начальная длина образца, мм.

Результаты и их обсуждение

Были определены прочность при разрыве и относительное удлинение при разрыве исследуемых композиций (табл. 1, 2).

Таблица 1
Изменение прочности при разрыве образцов ПВХ-пластиков при биодеструкции (МПа)

Время экспозиции, мес.	Количество биоцида, %			
	0.04	0.12	0.2	0.28
Исх.	69	73	75	76
1	68	72	75	76
2	68	71	75	76
3	67	71	75	75
4	67	71	74	75
5	67	69	74	74
6	66	69	73	74

Таблица 2
Изменение относительного удлинения образцов ПВХ-пластиков при биодеструкции (100%, МПа)

Время экспозиции, мес.	Количество биоцида, %			
	0.04	0.12	0.2	0.28
Исх.	270	273	278	279
1	269	272	278	279
2	267	270	277	278
3	264	268	276	276
4	261	265	275	274
5	259	263	273	273
6	257	262	270	271

Из полученных результатов видно, что оба показателя прочностных характеристик уменьшаются, то есть разработанные композиции становятся более хрупкими. Это объясняется тем, что ПВХ-пластики при выдерживании в почве подвергаются структурным изменениям в матрице полимеров, а пластификатор становится пищей для микроорганизмов, то есть количество добавки уменьшается, и происходит ускорение роста деструктора. В результате разработанные пластики подвергаются биоразложению и разрушению.

Таким образом, при увеличении времени воздействия внешней среды биокоррозия усили-

вается: прочность при разрыве и относительное удлинение при разрыве образцов ПВХ - композиций уменьшаются.

Необходимо отметить, что увеличение содержания биоцида в рецептуре ПВХ-пластиката по-

ложительно влияет на снижение скорости биоповреждений. Оптимальной дозой 1-циклогексилгексагидро-1,2,4-триазииндион-3,5 в рецептуре ПВХ-композиции является 0.2%.

Литература

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. – 2015. – №1(34). – С.3-33.
2. Falkiewicz-Dulik V., Janda K., Wypych G., Handbook of Material Biodegradation, Biodeterioration, and Biostabilization. – Toronto: ChemTec Publishing, 2015. – 465 p.
3. ГОСТ 9.803-88. Единая система защиты от коррозии и старения. Фунгициды. Метод определения эффективности. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 30 с.
4. Герасименко А.А. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений. – М.: Машиностроение, 1987. – Т.1. – 688 с.
5. Кузнецов Ю.И., Казанский Л.П. Физико-химические аспекты защиты металлов ингибиторами коррозии класса азолов // Успехи химии. – 2008. – Т.77, №3. – С.227-241.
6. Бухарев Г.М. Экспресс-метод определения эффективности биоцидов // Авиационные материалы и технологии. – 2016. – №S2(44). – С.22-27.
7. Воинева И.И., Гембицкий П.А. Полигуанидины - дезинфекционные средства и полифункциональные добавки в композиционные материалы. – М.: ЛКМ пресс, 2009. – 303 с.
8. Штильман М.И. Биодеградация полимеров // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: биология. – 2015. – Т.8, №2. – С.113-130.
9. Ключев А.Ю. Антисептики на основе терпеноидных соединений: получение, свойства и применение // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ, биотехнология. – 2014. – №4. – С.48-54.
10. Шахназарли Р.З. Биоцидные добавки для поливинилхлорида на основе винилциклопропиловых эфиров // European Science Review. – 2014. – №3-4. – С.35-40.
11. Почанин Ю.С. Применение антимикробных полимерных материалов в медицине и при упаковке продуктов питания. – М. Эксмо, 2020. – 170 с.
12. Патент №2210386С2 РФ. Способ получения антимикробной композиции / Летартр Бертран // Оpubл. 20.08.2003.
13. Патент №2480986 РФ. Полимерные композиционные материалы с биоцидной функциональностью / Р. Дюжарден, Р.К. Беккер, М. Тоапанта, А. Шмук, А. Штрайтенберг // Б.И. – 2013. – №13.
14. Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь // Наука и жизнь. – 2012. – №11. – С.16-21.
15. Луста К.А., Фихте Б.А. Методы определения жизнеспособности микроорганизмов. – Пущино: ОНТИ НЦБИ, 1990. – 186 с.
16. Белясова Н.А. Микробиология. Лабораторный практикум. – Минск: БГТУ, 2007. – 160с.

References

1. Kablov E.N. *Innovatsionnye razrabotki FGUP «VIAM» GNTs RF po realizatsii «Strategicheskikh napravleniy razvitiya materialov i tekhnologii ikh pererabotki na period do 2030 goda»* [Innovative developments of FSUE «VIAM» of the State Research Center of the Russian Federation on the implementation of «Strategic directions for the development of materials and technologies for their processing for the period up to 2030»]. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii* [Aviation materials and Technologies], 2015, no.1(34), pp.3-33.
2. Fal'kevich-Dulik V., Ianda K., Vypich G. [Handbook of Material Biodegradation, Biodeterioration, and Biostabilization]. Toronto, ChemTec Publishing, 2015, 465 p.
3. *GOST 9.803-88. Edinaya sistema zashchity ot korrozii i stareniya. Fungitsidy. Metod opredeleniya effektivnosti* [A unified system of protection against corrosion and aging. Fungicides. The method of determining efficiency]. Moscow, Publishing House of Standards, 1988, 30 p.
4. Gerasimenko A.A. *Zashchita ot korrozii, stareniya i biopovrezhdenii mashin, oborudovaniya i sooruzheniy* [Protection against corrosion, aging and bio-damage of machinery, equipment and structures]. Moscow, Mechanical Engineering, 1987, vol.1, 688 p.
5. Kuznetsov Yu.I., Kazansky L.P. [Physicochemical aspects of metal protection by azoles as corrosion inhibitors]. *Russian Chemical Reviews*, 2008, vol.77, no.3, pp.219-232.
6. Bukharev G.M. *Ekspress-metod opredeleniya effektivnosti biotsidov* [Express method for determining the effectiveness of biocides]. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii* [Aviation materials and technologies], 2016, no.S2(44), pp.22-27.
7. Voineva I.I., Gembitsky P.A. *Poliguanidiny – dezinfektsionnye sredstva i polifunktsional'nye dobavki v kompozitsionnye materialy* [Polyguanidins – disinfectants and multifunctional additives in composite materials]. Moscow, LKM Press Publ., 2009, 303 p.
8. Shtil'man M.I. *Biodegradatsiya polimerov* [Biodegradation of polymers]. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Seriya: biologiya* [Journal of the Siberian Federal University. Series: Biology], 2015, vol.8, no.2, pp.113-130.
9. Kliuev A.Yu. *Antiseptiki na osnove terpinoidnykh soedineniy: poluchenie, svoystva i primeneniye* [Antiseptics based on terpinoid compounds: preparation, properties and application]. *Trudy BGTU. Khimiya, tekhnologiya organicheskikh veshchestv, biotekhnologiya* [Proceedings of BSTU. Chemistry, technology of organic substances, biotechnology], 2014, no.4, pp.48-54.
10. Shakhnazarli R.Z. *Biotsidnyye dobavki dlya polivinilkhlorida na osnove vinilsiklopropilovykh efirov* [Biocidal additives for polyvinyl chloride based on vinyl cyclopropyl ethers]. *European Science Review*, 2014, no.3-4, pp.35-40.
11. Pochanin Yu.S. *Primeneniye antimikrobykh polimernykh materialov v meditsine i pri upakovke*

17. Патент №2208011С1 РФ. Производные 1,2,4-триазиндионов, обладающие рострегулирующей активностью / Мазитова А.К., Мазитова Э.Ш., Хамаев В.Х., Аминова Г.К. // Оpubл. 10.07.2003.
18. Игнатенко А.В., Гриц Н.В. Микробиологические, органолептические, визуальные методы контроля качества пищевых товаров. Микрокалориметрия. – Минск: БГТУ, 2003. – 114 с.
19. Горение, деструкция и стабилизация полимеров/ Под ред. Заикова Г.Е.– СПб.:Научные основы и технологии, 2008.– 422 с.
20. Полякова А.В., Кривушина А.А., Горяшник Ю.С., Бухарев Г.М. Испытание на микробиологическую стойкость в натуральных условиях различных климатических зон// Труды ВИАМ: электрон. науч. технический журнал.– 2016.– №4(40).– С.11.
21. ГОСТ 11262-2017 Пластмассы. Метод испытания на растяжение.– М.: Стандартиформ, 2018.
22. ГОСТ 12423-66. Условия кондиционирования и испытания образцов (проб).– М.: Стандартиформ, 2018.
12. Letartr Bertran. *Sposob polucheniya antimikrobnoy kompozitsii* [Method of obtaining an antimicrobial composition]. Patent RF, no.2210386C2, 2003.
13. Diuzharden R., Bekker R.K., Toapanta M., Shmuk A., Shtraitenberg A. *Polimernye kompozitsionnye materialy s biotsidnoy funktsional'nost'yu* [Polymer composite materials with biocidal functionality]. Patent RF, no.2480986, 2003.
14. Kablov E.N. *Korroziya ili zhizn'* [Corrosion or life]. *Nauka i zhizn'* [Science and life], 2012, no.11, pp.16-21.
15. Lusta K.A., Fikhte B.A. *Metody opredeleniya zhiznesposobnosti mikroorganizmov* [Methods for determining the viability of microorganisms]. Pushchino, ONTI NCBI Publ., 1990, 186 p.
16. Belyasova N.A. *Mikrobiologiya. Laboratornyi praktikum* [Microbiology. Laboratory workshop]. Minsk, BSTU Publ., 2007, 160 c.
17. Mazitova A.K., Mazitova E.Sh., Khamaev V.Kh., Aminova G.K. *Proizvodnye 1,2,4-triazindionov, obladaiushchie rostreguliruiushchei aktivnost'yu* [Derivatives of 1,2,4-triazinediones with growth-regulating activity]. Patent RF no.2208011S1, 2003.
18. Ignatenko A.V., Grits N.V. *Mikrobiologicheskie, organolepticheskie, vizual'nye metody kontrolya kachestva pishchevykh tovarov. Mikrokalorimetriya* [Microbiological, organoleptic, visual methods of quality control of food products. Microcalorimetry]. Minsk, BSTU Publ., 2003, 114 p.
19. *Gorenie, destruktziya i stabilizatsiya polimerov* [Combustion, destruction and stabilization of polymers]/ Ed. Zaikov G.E. St. Petersburg, Nauchnyye osnovy i tekhnologii Publ., 2008, 422 p.
20. Poliakova A.V., Krivushina A.A., Goriashnik Yu.S., Bukharev G.M. *Ispytanie na mikrobiologicheskuiu stoikost' v natural'nykh usloviyakh razlichnykh klimaticheskikh zon* [Testing for microbiological resistance in natural conditions of various climatic zones]. *Trudy VIAM: elektron. nauch. tekhnicheskii zhurnal* [Proceedings of VIAM: electron. scientific and technical journal], 2016, no.4(40), p.11.
21. *GOST 11262-2018. Plastmassy. Metod ispytaniya na rastiazhenie* [Plastics. The method of tensile testing]. Moscow, Standartinform Publ., 2018.
22. *GOST 12423-66. Usloviya konditsionirovaniya i ispytaniya obraztsov (prob)* [Conditions of conditioning and testing of samples (samples)]. Moscow, Standartinform Publ., 2018.

Ф. Х. Алиева (д.х.н., доц., зав. лаб.)¹, Н. Б. Арзуманова (к.х.н., доц., в.н.с.)²,
К. О. Исрафилова (н.с.)¹, Л. Н. Гусейнова (спец.)¹

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В КАЧЕСТВЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ

¹ Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева

Министерства науки и образования Азербайджанской Республики, лаборатория «Синтетические масла»
Республика Азербайджан, AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30; email: fatma-aliyeva@mail.ru

² Институт полимерных материалов,

лаборатория «Механо-химическая модификация и переработка полимеров»
Республика Азербайджан, AZ 5004, г. Сумгайыт, ул. С. Вургун, 124; e-mail: arzumanova-nushaba@rambler.ru

F. Kh. Aliyeva, N. B. Arzumanova, K. O. Israfilova, L. N. Huseynova

SYNTHESIS AND STUDY OF DICARBOXYLIC ACID ESTERS AS PLASTICIZERS

¹ Y. H. Mamedaliyev's Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education
30, Khojaly ave. 30, AZ1025, Baku, Republic of Azerbaijan; e-mail: fatma-aliyeva@mail.ru

² Institute of Polymer Materials

124, S. Vurguna Str., AZ 5004, Sumgait, Republic of Azerbaijan; e-mail: arzumanova-nushaba@rambler.ru

Проведен синтез симметричных и несимметричных эфиров адипиновой и себациновой кислот. Изучены физико-химические и вязкостно-температурные параметры полученных соединений. Структуры продуктов подтверждены методом ИК-спектроскопии. Исследованы пластифицирующие свойства синтезированных диэфиров. В качестве полимерной матрицы использованы полиэтилен высокой плотности, полипропилен и поливинилхлорид. Обнаружено, что композиции на основе метилциклогексилового диэфира дикарбоновых кислот с полипропиленом обладают сравнительно лучшими показателями по пределу прочности при растяжении и относительному удлинению при разрыве.

Ключевые слова: диэфир; пластификатор; предел прочности при растяжении; относительное удлинение; этерификация.

Разнообразие областей применения и методов переработки полимерных материалов требует получения эластичных материалов, сохраняющих свои свойства в широком интервале температур. Это достигается введением в полимеры специальных веществ – пластификаторов¹, в качестве которых используются органические соединения разных классов: эфиры дикарбоновых и фосфорных кислот, углеводороды и их производные, растительные масла, продукты их модификации и др.²

The synthesis of symmetrical and unsymmetrical esters of adipic and sebacic acids was carried out. The physico-chemical and viscosity-temperature parameters of the obtained compounds were studied. The structures of the products were confirmed by IR spectroscopy. The plasticizing properties of the synthesized diesters have been studied. High-density polyethylene, polypropylene and polyvinyl chloride were used as a polymer matrix. It has been found that compositions based on methylcyclohexyl diester of dicarboxylic acids with polypropylene have relatively better tensile strength and elongation at break.

Key words: diester; esterification; plasticizer; relative elongation; tensile strength.

Сложные эфиры дикарбоновых кислот широко используются в мировой практике в качестве пластификаторов для поливинилхлоридных композиций и резинотехнических изделий. В настоящее время в ежегодных объемах продаж лидируют фталатные пластификаторы³. Однако исследования выявили их негативное воздействие на окружающую среду и здоровье человека. По сравнению со сложными эфирами фталевой кислоты, эфиры адипиновой кислоты являются малотоксичными соединениями. В частности, эффективные пластифицирующие способности проявляет

Дата поступления 14.01.23

диоктиладипинат (ДОА) ⁴. В качестве пластификаторов поливинилхлорида применяются также диизобутиладипинат, диизонониладипинат, бензил-2-этилгексил адипинат и др. ⁵.

Адипинаты придают полярным эластомерам хорошую гибкость при низких температурах и высокую термическую стабильность. Сложные эфиры адипиновой кислоты применяются в качестве пластификаторов при получении пищевых пленок, обуви, искусственной кожи, линолеума, кабельных оболочек ⁶.

Таким образом, расширение ассортимента пластификаторов на основе сложных эфиров дикарбоновых кислот является актуальной задачей.

В настоящей работе был осуществлен синтез симметричных и несимметричных эфиров дикарбоновых кислот (схемы 1 и 2). Полученные сложные эфиры дикарбоновых кислот были использованы в качестве основного пластификатора в различных полимерных матрицах и исследованы пластифицирующие свойства полученных полимерных материалов. В качестве полимерной матрицы были использованы полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), полипропилен (ПП) и поливинилхлорид (ПВХ).

Материалы и методы исследования

Для синтеза симметричных и несимметричных эфиров дикарбоновых кислот в качестве исходных веществ были выбраны адипиновая, себацಿನовая кислоты, гептанол-1 и 4-метилциклогексанол. ПЭВП марки HD5218EA и ПП марки RG 1100N был поставлен Regal Petrochemical Company (Iran), а ПВХ марки CPE 135A – Weifang Honghai Chemical Co Ltd (China).

Синтез симметричных эфиров дикарбоновых кислот

Реакция проводилась в трехгорлой колбе, оснащенной механической мешалкой, обратным холодильником, термометром и ловушкой Дина-Старка по схеме 1. Конец реакции определяли по кислотному числу и количеству выделенной воды.

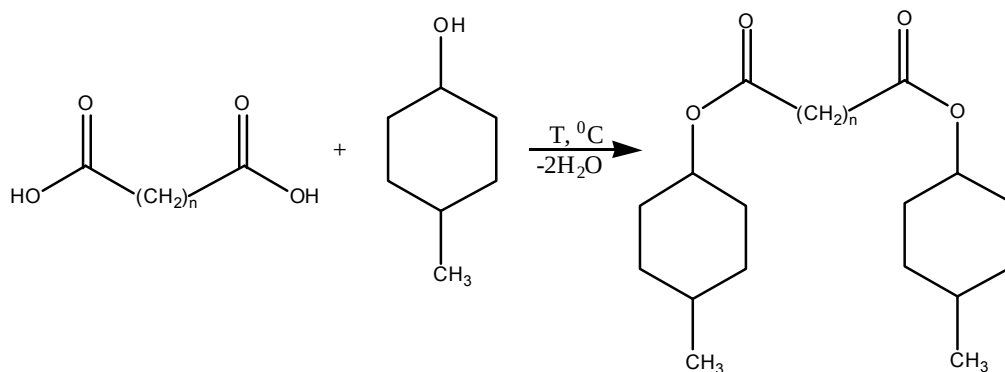


Схема 1. Синтез симметричного эфира дикарбоновых кислот (где $n = 4, 8$)

Синтез метилциклогексилового диэфира адипиновой и себацಿನовой кислот проводили при следующих условиях реакции: мольное соотношение кислота:спирт = 1:3 соответственно, катализатор – ЦЕОКАР-2 в количестве 1.5% от массы реагирующей смеси, температура 173–180 °С.

Синтезированные соединения представляют собой жидкости желтого и янтарного цвета. Полученный этерификат подвергался атмосферно-вакуумной перегонке.

Синтез несимметричных эфиров дикарбоновых кислот

Синтез несимметричного (метилциклогексил)гептиловых диэфиров адипиновой и себацಿನовой кислот осуществлялся постадийно (схема 2). На первой стадии при мольном соотношении кислота:спирт = 1:1 был синтезирован моноэфир, который далее этерифицировали другим менее активным алифатическим спиртом при мольном соотношении моноэфир:спирт = 1:1. Обе стадии реакции были проведены с участием катализатора кислотного типа КУ-2-8. Реакцию проводили в среде толуола при температуре 110–120 °С.

По окончании процесса этерификации полученный эфир перегоняли в вакууме при остаточном давлении 2–3 мм рт. ст.

Для сравнения были приготовлены пластифицированные полимерные материалы с различными пластификаторами и полимерными матрицами (табл. 1).

Пластификаторы и полимерные матрицы перемешивали при 140–150 °С в течение 8–10 мин с использованием смесительного вальца с двумя валками, а затем прессовали. В итоге были получены пленки толщиной 1 мм, из которых вырезали соответствующие образцы для испытаний.

Структуры синтезированных диэфиров были исследованы методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры образцов регистрировали на ИК-Фурье микроскопе LUMOS (фирма «BRUKER», Германия) в диапазоне волновых чисел 600–4000 см⁻¹.

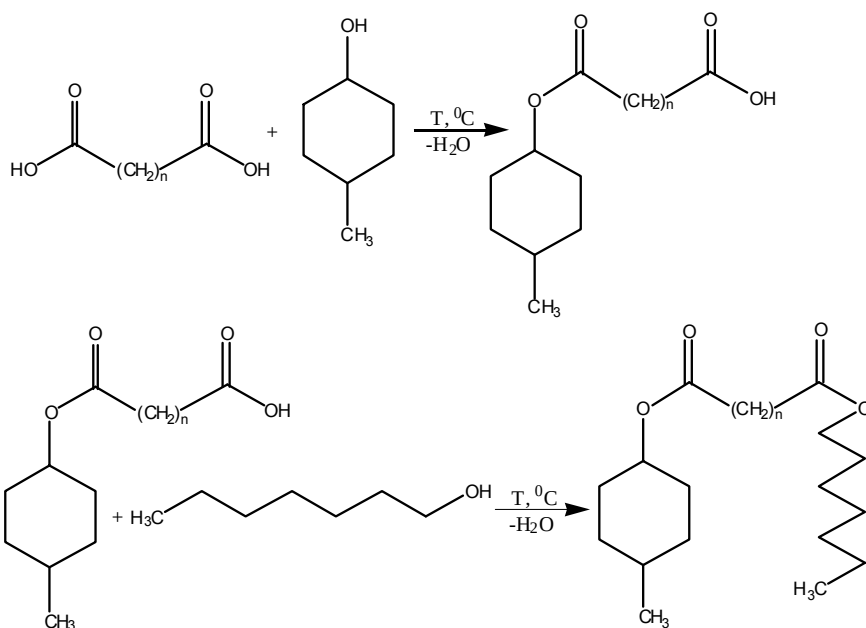


Схема 2. Синтез несимметричного эфира дикарбоновых кислот (где $n = 4, 8$)

Таблица 1

Состав пластифицированных полимерных материалов

Полимерная матрица	Пластификаторы			
	П1 ди(4-метил-циклогексил)-адипинат, % мас.	П2 ди(4-метил-циклогексил)-себацинат, % мас.	П3 (4-метил-циклогексил)-гептил-адипинат, % мас.	П4 (4-метил-циклогексил)-гептил-себацинат, % мас.
ПЭВП	1	1	1	1
ПП	1	1	1	1
ПВХ	-	-	-	20

Кислотное число определяли (ГОСТ 5985) объемным титрованием раствором КОН навески продукта, растворенного в спиртовой смеси.

Значение кинематической вязкости определяли при 40 и 100 °С по времени истечения жидкости через капилляр вискозиметра (ГОСТ 3104-94). По значениям кинематической вязкости, измеряемой при 40 и 100 °С, оценивался индекс вязкости (ГОСТ 2909-81).

Прочностные свойства измеряли с помощью разрывной машины. Скорость была установлена на уровне 50 мм/мин. Все образцы перед испытанием на растяжение выдерживали при комнатной температуре в течение 1 дня. Испытания на растяжение регистрировали при комнатной температуре. Для каждой группы композиционных материалов готовили четыре образца для получения среднего значения.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показан ИК-спектр ди(4-метилциклогексил)адипината. Полоса поглощения деформационных и валентных колебаний С–Н связи CH_2 групп наблюдается в областях 1358, 1452 и 2861, 2930 см^{-1} соответственно. В области 981 см^{-1}

проявляется полоса поглощения деформационных колебаний С–Н связи CH_2 групп нафтеннов. Полосы поглощения в областях 1727 и 1133, 1176 см^{-1} связаны с валентными колебаниями С=О и С–О связей сложного эфира.

На рис. 2 показан ИК-спектр [(4-метилциклогексил)гептил] адипината. В спектре образца наблюдались следующие полосы поглощения: деформационные (1357, 1457 см^{-1}) и валентные (2859, 2926 см^{-1}) колебания С–Н связи CH_2 групп, валентные колебания С=О (1731 см^{-1}) и С–О (1138, 1172 см^{-1}) связи сложного эфира.

Физико-химические и вязкостно-температурные параметры синтезированных диэфиров приведены в табл. 2.

Синтезированные диэфиры были испытаны в качестве пластификаторов для полипропилена, поливинилхлорида и полиэтилена высокой плотности, результаты испытаний приведены в табл. 3.

Физико-механические показатели полученных композиций свидетельствуют о неоднозначном влиянии синтезированных добавок на пластифицирующие свойства полимеров. Выявлено, что добавление 1% мас. несимметричного (метилциклогексил)гептиловых диэфиров адипиновой и себациновой кислот способствует повышению

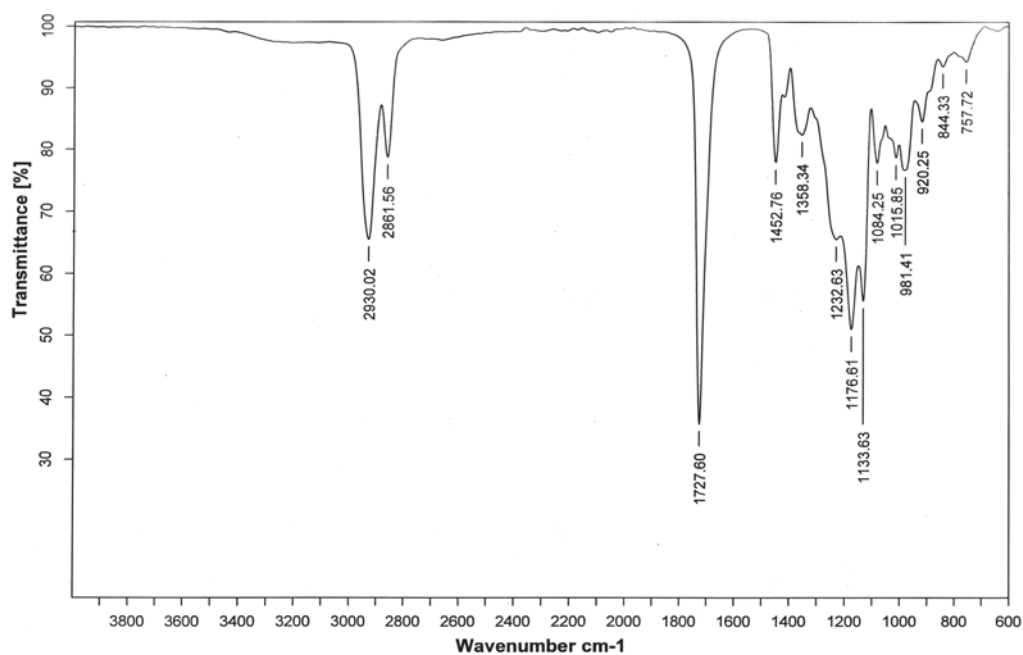


Рис. 1. ИК-спектр ди(4-метилциклогексил)адипината

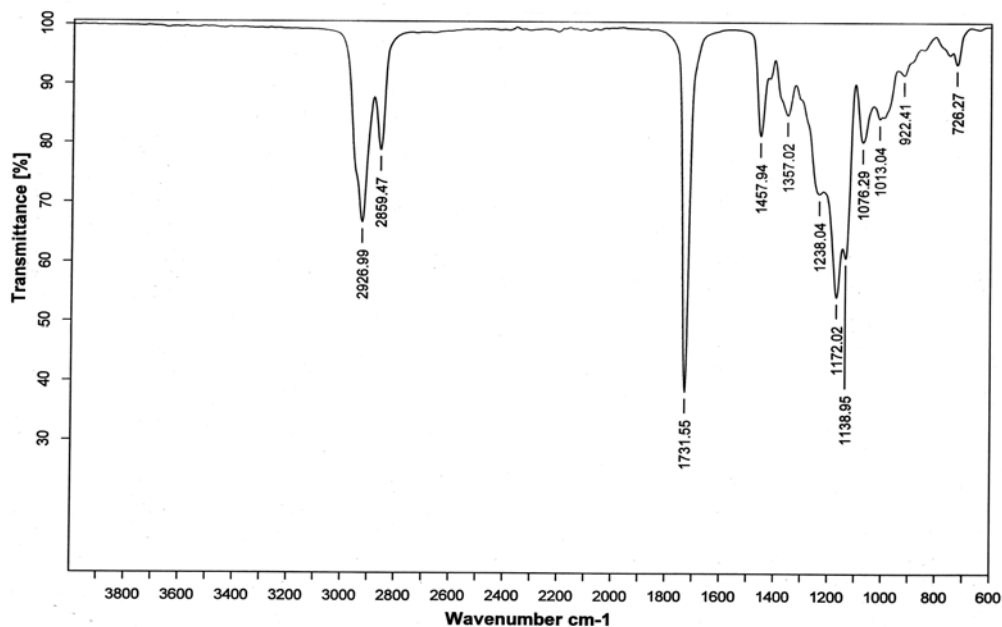


Рис. 2. ИК-спектр [(4-метилциклогексил)гептил]адипината

Таблица 2

Физико-химические и вязкостно-температурные характеристики симметричных и несимметричных эфиров дикарбоновых кислот

Показатели	Симметричные и несимметричные эфиры дикарбоновых кислот			
	П1	П2	П3	П4
Кислотное число, мгКОН/г	1.10	2.75	2.30	1.82
n_D^{20}	1.4650	1.4480	1.4519	1.4741
d_4^{20}	1.028	0.9281	0.9580	0.9257
Кинематическая вязкость, мм ² /с	4.72	6.38	2.96	3.68
	26.28	29.32	8.88	11.34
Индекс вязкости	95	178	220	247
$T_{\text{жип}}$ °С/мм рт.ст.	200-205/3	205-210/2	238-240/2	240-242/3
Выход, %	85	72	75	80
Брутто формула	C ₂₀ H ₃₄ O ₄	C ₂₄ H ₄₂ O ₄	C ₂₀ H ₃₆ O ₄	C ₂₄ H ₄₄ O ₄

Механические характеристики пластифицирующих композиций

№	Состав композиции, % мас.	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %
1	100% ПЭВП	30.0	32
2	ПЭВП + 1% П1	21.2	12
3	ПЭВП + 1% П2	28.5	18
4	ПЭВП + 1% П3	30.2	20
5	ПЭВП + 1% П4	32.0	20
6	ПП	34.0	970
7	ПП + 1% П1	35.1	1000
8	ПП + 1% П2	34.3	980
9	ПП + 1% П3	32.0	960
10	ПП + 1% П4	30.3	880
11	ПВХ	30.8	16
12	ПВХ + 20% П4	15.6	34

предела прочности при растяжении ПЭВП, а композиции на основе симметричного метилциклогексилового диэфира адипиновой и себаценовой кислот с ПП обладают высокими показателями как предела прочности при растяжении (35.1 и 34.3 МПа соответственно), так и относительного удлинения при разрыве (1000 и 980% соответственно).

Обнаружено, что добавление (метилциклогексил)гептилового диэфира себаценовой кислоты

в количестве 20 % мас. в состав ПВХ приводит к увеличению относительного удлинения композита.

Таким образом, результаты механических испытаний показали, что синтезированные сложные эфиры дикарбоновых кислот обладают хорошей совместимостью с полимерами и улучшенными механическими свойствами материалов. Следовательно, они могут быть рекомендованы для использования в качестве пластификаторов.

Литература

1. Садиева Н.Ф., Насибова Г.Г., Искендерова С.А., Зейналов Э.Б., Асадова Ш.Н., Нуриев Л.Г., Агаев Б.К. Эффективные пластификаторы для поливинилхлорида // Пластические массы. – 2018. – №3-4. – С.17-18
2. Lakeev S.N., Maydanova I.O., Mullakhmetov R.F., Davydova O.V. Ester plasticizers for polyvinyl chloride // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2016. – V.89, №1. – Pp.1-15.
3. Mazitova A.K., Aminova G.K., Vikhareva I.N. Modeling the Kinetic Regularities of the Preparation of Dibutoxyethyl Adipates // SOCAR Proceedings. – 2021. – №2. – Pp.1-9.
4. Патент РФ №2373188С2. Способ получения сложных эфиров дикарбоновых кислот C₂–C₆ и спиртов C₅–C₆ / Леванова С.В., Соколов А.Б., Красных Е.Л., Глазко И.Л., Липп С.В. // Б.И. – 2009. – №32.
5. Barteczko N., Wieclawik J., Tracz A., Pankalla E., Erfurt K., Latos P., Boncel S., Matuszek K., Chrobok A. Dialkyl Succinates and Adipates as Alternative Plasticizers – Even More Efficient Synthesis // Materials. – 2021. – V.14, №20. – Pp.1-10.
6. Вихарева И.Н., Буйлова Е.А., Гатиятуллина Д.Р., Арсланов В.Р., Гилемьянов Д.А., Мазитова А. К. Синтез и свойства сложных эфиров адипиновой кислоты // Баш. хим. ж. – 2019. – Т.26, № 2. – С.33-36

References

1. Sadiyeva N.F., Nasibova G.G., Iskenderova S.A., Zeynalov E.B., Asadova SH.N., Nuriyev L.G., Agayev B.K. *Effektivnyye plastifikatory dlya polivinilkhlorida* [Effective plasticizers for polyvinyl chloride]. *Plasticheskiye massy* [Plastic masses], 2018, no.3-4, pp.17-18.
2. Lakeev S.N., Maydanova I.O., Mullakhmetov R.F., Davydova O.V. [Ester plasticizers for polyvinyl chloride]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2016, vol.89, no.1, pp.1-15.
3. Mazitova A.K., Aminova G.K., Vikhareva I.N. [Modeling the Kinetic Regularities of the Preparation of Dibutoxyethyl Adipates]. *SOCAR Proceedings*, 2021, no.2, pp.1-9.
4. Levanova S.V., Sokolov A.B., Krasnykh Ye.L., Glazko I.L., Lipp S.V. *Sposob polucheniya slozhnykh efirov dikarbonovykh kislot S₂–S₆ i spirtov S₅–S₆* [Method for producing esters of C₂–C₆ dicarboxylic acids and C₅–C₆ alcohols]. Patent RF no.2373188C2, 2009.
5. Barteczko N., Wieclawik J., Tracz A., Pankalla E., Erfurt K., Latos P., Boncel S., Matuszek K., Chrobok A. [Dialkyl Succinates and Adipates as Alternative Plasticizers – Even More Efficient Synthesis]. *Materials*, 2021, vol.14, no.20, pp.1-10.
6. Vikhareva I.N., Buylova E.A., Gatiyatullina D.R., Arslanov V.R., Gilemyanov D.A., Mazitova A.K. *Sintez i svoystva slozhnykh efirov adipinoy kisloty* [Synthesis and properties of adipic acid esters]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2019, vol.26, no.2, pp.33-36.

М. Дж. Хамиев (к.х.н., в.н.с.), Р. П. Джафаров (к.х.н., в.н.с.), К. Ш. Атаи-Гаджиева (асп.),
М. Дж. Ибрагимова (д.х.н., проф., зав. отд.), Р. В. Алиева (д.х.н., проф., гл.н.с.),
А. М. Дадашова (магистрант)

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА СЕЛЕКТИВНОЙ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ НОВЫХ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

*Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования Азербайджанской Республики,
отдел мономеров, олигомеров и катализа*

Республика Азербайджан, AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: mxamiyev@yahoo.com

M. J. Khamiyev, R. P. Jafarov, K. Sh. Atai-Hajiyeva,
M. J. Ibrahimova, R. V. Aliyeva, A. M. Dadashova

OPTIMIZATION THE PROCESS OF SELECTIVE ETHYLENE OLIGOMERIZATION IN THE PRESENCE OF NEW ZIRCONIUM-CONTAINING COMPLEX CATALYTIC SYSTEMS

*Y. H. Mamedaliyev's Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education
30, Prospekt Khodzhalı Str., AZ1025, Baku, Republic of Azerbaijan; e-mail: mxamiyev@yahoo.com*

На основе экспериментальных данных, отражающих влияние основных технологических факторов, с использованием метода многофакторного планирования эксперимента разработана регрессионная модель реакции олигомеризации этилена в присутствии гетерогенизированного цирконийсодержащего катализатора. Для оптимизации основных выходных технологических факторов (активность катализатора Y_1 , содержание олигомеров $C_4 - Y_2$; $C_6 - Y_3$; $C_8 - Y_4$; $C_{10} - C_{18} - Y_5$; $C_{20+} - Y_6$) использованы выходные факторы как количество алкилалюминийхлорида – Z_1 , температура реакции – Z_2 , давление этилена – Z_3 и время реакции – Z_4 . Проведен статистический анализ полученной модели и доказана адекватность разработанной модели экспериментальным данным. Найден оптимальные значения входных переменных, при которых достигается максимальное значение выходных параметров.

Ключевые слова: адекватность; олигомеризация; оптимизация; полиэтиленовое масло; регрессионная модель; этилен.

Based on experimental data reflecting the influence of the main technological factors, using the method of multifactorial experimental design, a regression model of the reaction of ethylene oligomerization in the presence of a heterogenized zirconium-containing catalyst has been developed. To optimize the main output technological factors (catalyst activity Y_1 , content of oligomers $C_4 - Y_2$; $C_6 - Y_3$; $C_8 - Y_4$; $C_{10} - C_{18} - Y_5$; $C_{20+} - Y_6$), input factors were used as the amount of alkyl aluminum chloride – Z_1 , reaction temperature – Z_2 , ethylene pressure – Z_3 , reaction time – Z_4 . The statistic model of the obtained results was conducted and the adequacy of this developed model with the experimental data was proven. The optimal values of the input variables are found and based of this the maximum value the output parameters is achieved.

Key words: adequacy; oligomerization; optimization; polyethylene oil; regression model; ethylene.

Олигомеризация этилена в присутствии металлокомплексных катализаторов является одним из основных промышленных процессов получения высших линейных α -олефинов. Высшие линейные α -олефины (C_8 и выше) используются в производстве синтетических поли- α -олефиновых масел, пластификаторов, ингибиторов коррозии, деэмульгаторов и т.д.¹⁻⁵. Поли- α -олефиновые масла (ПАО) являются наиболее распространенными и хорошо изученными синтетическими углеводородными маслами⁶. В зависимости от степени разветвления составляющих их углеводородов, меняется их вязкость, индекс вязкости и температура застывания^{7,8}. Известно^{9,10}, что ПАО получают олигомеризацией различных фракций таких α -олефинов, как C_8-C_{12} , $C_{10}-C_{14}$, C_8-C_{16} в присутствии кислот Льюиса, в частности, треххлористого алюминия или этилалюминийдихлорида. В присутствии указанных каталитических систем первоначально протекает олигомеризация этилена с преимущественным образованием фракций линейных α -олефинов C_6-C_{16} , далее полученные α -олефины в учетом наличия в реакционной среде избытка этилалюминийдихлорида, олигомеризуются с образованием димеров, тримеров и тетрамеров этилена. В зависимости от состава полученных α -олефинов и степени их олигомеризации, меняются состав и физико-химические свойства масляной фракции.

При Министерстве науки и образования Азербайджанской Республики проведены широкие исследовательские работы по олигомеризации этилена в полиэтиленовые масла в присутствии гомогенных¹¹ и гетерогенных¹² металлокомплексных каталитических систем. Несмотря на высокую каталитическую активность, селективность гомогенных металлокомплексных катализаторов в реакции олигомеризации этилена, они имеют существенные недостатки, такие, как невозможность отделения катализатора от продуктов реакции, а также невозможность их регенерации. Для устранения указанных недостатков обычно их закрепляют на поверхности носителей органической или неорганической природы^{12, 13}.

Нами для олигомеризации этилена были разработаны гетерогенизированные цирконийсодержащие каталитические системы амингидрохлоридного типа (так называемые комплексы с «привитыми» ионножидкостными лигандами – КПИ). В ходе проведенного цикла исследований было установлено, что в присутствии бис(2-пиперидинил-гидрохлоридметил-4-метилфенолят)цирконийдихлорида масляные фракции могут быть получены также путем непосредственной олигомеризации этилена. Оптимизация процесса получения ПАО проведена с использованием программы

Matlab-6.5^{14, 15}. Разработаны также карбоксилатные комплексы на основе цирконилхлорида и нафтенных кислот (ЦНК) и было показано что, применение ЦНК совместно с алюминийорганическими соединениями (АОС), в частности с $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$, позволяет также получать ПАО с высокими выходами.

В данной статье приведены результаты исследований по разработке математической модели процесса олигомеризации этилена в полиэтиленовые масла в присутствии цирконийсодержащего катализатора, полученного взаимодействием фракции, выделенной из природной нефтяной кислоты, с цирконилхлоридом $ZrOCl_2$, регрессионного вида с последующим решением задачи оптимизации, а также прогноз результатов проведения процесса и выработка рекомендаций по возможным воздействиям на его ход.

Материалы и методы исследования

Цирконилнафтенаты, используемые в качестве компонента каталитической системы в процессе олигомеризации, были синтезированы взаимодействием солей щелочных металлов, выделенных из фракции природной нефтяной кислоты с цирконил хлоридом¹⁶.

Процесс олигомеризации этилена осуществляли в стальном автоклаве с емкостью 200 мл, снабженном магнитной мешалкой. Чистый и высушенный автоклав предварительно вакуумировали при нагревании в течение 1.5 – 2.0 ч при температуре 70–80 °С. Затем автоклав охлаждали до комнатной температуры и в него подавали сухой инертный газ (азот или аргон). Затем в токе инертного газа в автоклав загружали соединение циркония (ЦНК), растворитель (толуол) и перемешивали магнитной мешалкой. К полученной суспензии катализатора добавляли раствор $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ в гептане до мольного соотношения компонентов катализатора Al:Zr, равного (6–30):1 моль/моль. После этого автоклав закрывали, присоединяли к линии этилена и помещали в термостатированную водяную или глицериновую баню в зависимости от температуры реакции. Реакцию олигомеризации проводили при температуре 70–140 °С в течение 15–90 мин при постоянном давлении этилена, которое поддерживали подпиткой при помощи вентиля тонкой регулировки. Затем автоклав охлаждали до комнатной температуры, непрореагировавший этилен и димеры этилена (бутены) медленно выпускали через ловушку, охлаждаемую смесью льда с солью. При этом бутены конденсировались в ловушке. Затем автоклав открывали, олигомеры этилена (в том числе и полиэтиленовое масло) сливали и промывали

водным раствором NaOH с целью деактивации катализатора.

Используя разработанную модель (6–11) на персональном компьютере, были проведены расчеты по изучению влияния входных факторов на выходные параметры. Для решения задачи оптимизации была применена программа Matlab-6.5¹⁴, содержащая современные алгоритмы решения задачи линейного программирования. Основными факторами, влияющими на выходные характеристики процесса были выбраны количество алкилалюминийхлорида – Z_1 , температура – Z_2 , давления этилена – Z_3 и время реакции – Z_4 . Используя метод многофакторного эксперимента, был проведен контрольный эксперимент, сущность которого состоит в одновременном варьировании всех факторов, по определенному плану.

Результаты и их обсуждение

Как было отмечено выше¹⁷, в исследованиях по олигомеризации этилена, проводимых с участием КПИ, ЦНК, а также четыреххлористого циркония, нанесенного на γ - Al_2O_3 (ЦНА), в сочетании с алкилалюминий хлоридами, этилен олигомеризуется с образованием ПАО. Следовательно, что эти комплексы образуют активные и эффективные каталитические системы для олигомеризации этилена. Очевидно, что добавление различных электронодонорных модификаторов, таких, как *n*-ксилол, мезитилен, способствует увеличению средней молекулярной массы продукта олигомеризации этилена.

В присутствии ЦНА- $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$ - $\text{ZrCl}_{4n} + \text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ + алкилароматические соединения при определенных условиях (мольное соотношение $\text{Al}:\text{Zr}:\text{M}=(20-30):1:(5-7)$, растворитель – хлорбензол) этилен олигомеризуется в полиэтиленовое масло с выходом 42–56.6 % мас. Для решения задачи оптимизации процесса была применена программа Matlab-6.5. Из расчетных данных с помощью программы было установлено, что при входных значениях мольного соотношения $\text{Al}/\text{Zr} - 13.5$ моль, $\text{Zr}/\text{мезитилен} - 17.5$ моль, количестве растворителя 3.5 мл и температуре 128 °С, максимальная каталитическая активность, выход масла и индекс вязкости составляли – 725.83 г, 70.28 и 115.89 соответственно¹⁷.

Установлено, что в присутствии КПИ каталитическая система, состоящая из бис(2-пиперидинилгидрохлоридметил-4-метилфенолят) цирконийдихлорида и этилалюминийдихлорида, в среде гептана этилен олигомеризуется в полиэтиленовое масло с выходом 31.2–67.5 %. Оптимизация этого процесса была проведена также при помощи программы Matlab-6.5¹⁵. Увеличение моле-

кулярного веса олигомеров и улучшение физико-химических свойств масляной фракции, полученной при участии в комплексной каталитической системе π -донорных соединений, свидетельствует о протекании реакции по координационно-ионному механизму¹⁸. Согласно этому механизму, π -донорные лиганды координируются с ионом переходного металла в комплексе, что, в свою очередь, влияет на распределение зарядов в металл-ионном центре.

Было также изучено влияние режимных параметров (давления, температуры, мольного соотношения компонентов катализатора и количества катализатора) на процесс олигомеризации этилена. Эксперименты проводились в среде гептана под давлением 1.8–5 МПа, в температурном интервале 90–150 °С. Расчеты показали, что при давлении этилена 5 МПа, температуре 90 °С; соотношении $\text{Zr}:\text{Al}=1:40$, количестве катализатора 0.35 г, максимальное значение выхода олигомера составило 74.68%. При найденных оптимальных значениях входных переменных был поставлен контрольный эксперимент, при котором выход олигомера составил 75%, что показывает на хорошую сходимость расчета с экспериментом, т.е. разработанная регрессионная модель адекватно описывает экспериментальные данные.

Полиэтиленовое масло, полученное в присутствии ЦНК, характеризуется хорошими вязкостными свойствами и ИК-спектр полиэтиленовой масляной фракции содержит интенсивную полосу при 2920 см^{-1} , относящуюся к валентным колебаниям С–Н связи метиленовых групп алкилов с пятью или шестью CH_2 -группами. Интенсивная полоса $2850\text{--}2880\text{ см}^{-1}$ также суммирует симметричные колебания CH_3 и CH_2 групп. Полоса 1460 см^{-1} свидетельствует о наличии алкильных заместителей с неразветвленной цепью $(\text{CH}_2)_n$, где $n > 4$. Очень слабые полосы 910 см^{-1} , 1600 см^{-1} и 3050 см^{-1} показывают наличие незначительных количеств кратных связей. Степень разветвления, характеризуемая значением соотношения $\text{CH}_3/1000\text{CH}_2$, определенная из ИК-спектроскопических данных по оптическим плотностям полос поглощения 1380 см^{-1} и 720 см^{-1} , согласно¹⁹, составляет $\text{CH}_3/1000\text{CH}_2 > 600$. Таким образом, данные ИК-спектра свидетельствуют о том, что низкозастывающее полиэтиленовое масло, полученное олигомеризацией этилена в присутствии цирконийсодержащего комплексного катализатора, представляет собой смесь олигомеров с насыщенной разветвленной структурой и очень низким содержанием олигомеров этилена с кратными связями.

Для оптимизации процесса олигомеризации этилена изучали влияние входных переменных (соотношение $\text{Al}:\text{Zr} - Z_1$; температура – Z_2 , С; давление в системе – Z_3 , МПа; время реакции – Z_4 ,

Экспериментальные данные процесса

№	Входные переменные				Выходные параметры: содержание олигомеров (% мас.)					
	Z ₁ Al:Zr, моль/моль,	Z ₂ T, °C	Z ₃ P, МПа	Z ₄ τ _{реакц.} , мин	Y ₁ , Голиг./((гZr·ч ⁻¹))	Y ₂ C ₄	Y ₃ C ₆	Y ₄ C ₈	Y ₅ C ₁₀₋₁₈	Y ₆ C ₂₀₊
1	6:1	90	25	60	870	2.3	5.6	8.7	22.6	60.8
2	6:1	90	27	60	940	3.5	8	14.1	26.3	48
3	8:1	90	18	90	425	10	14	14.8	34	27.2
4	20:1	90	30	45	1124	3	28.9	14.5	21.7	32
5	30:1	90	40	15	4800	10	15	23.5	35.5	15
6	20:1	70	30	90	809	63	19	14.2	3.8	1.5
7	20:1	120	29	35	3815	15.8	19.3	20	36.7	8.2
8	20:1	140	30	35	3988	10.7	14.5	18.4	43.5	11.6

мин) на выходные параметры – Y₁ активность катализатора; содержание олигомеров: C₄ – Y₂; C₆ – Y₃; C₈ – Y₄; C₁₀₋₁₈ – Y₅; C₂₀₊ – Y₆. Результаты исследований представлены в табл. 1.

Учитывая, что количество проведенных экспериментов 8, а число факторов – 4, выходную функцию можно представить в виде полиномиальной зависимости регрессионного характера:

$$Y_k = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i \cdot Z_i + \sum_{i \neq j}^n a_{ij} \cdot Z_i Z_j, \quad (1)$$

где Y_k – значение параметра оптимизации;
Z_i, Z_j – кодированные обозначения факторов модели;
n – число факторов;
a₀ – свободный член в уравнении регрессии;
a_i, a_{ij} – коэффициенты линейного эффекта, парного взаимодействия факторов;
i – порядковый номер фактора (i = 1, 2, 3, 4);
j – порядковый номер парного взаимодействия факторов.

Для определения коэффициентов уравнения (1) использована программа S-plus 2000 Professional, разработанная компанией Mathwork для автоматизированной математической обработки и статистического анализа данных расчета коэффициентов линейной регрессии; парной корреляции для указанных выборок. Оценка значимости коэффициентов регрессии подтверждена значимым коэффициентом множественной корреляции R, критерием Стьюдента t, а также ошибкой аппроксимации опыта S:

$$R = \sqrt{a_1 \cdot \tau_{y z_1} + a_2 \cdot \tau_{y z_2} + \dots + a_n \cdot \tau_{y z_n}} \quad (2)$$

$$t = \frac{a_i}{\sqrt{S_a^2}}, \quad (3)$$

где τ – коэффициент корреляции между входным фактором Z_i и выходным параметром Y;
n – количество факторов, равное 4;
S_a² – дисперсия ошибки коэффициента регрессии:

$$S_a^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_{воспр}^2}{N}, \quad (4)$$

где N – количество опытов;

S_{воспр.}² – дисперсия воспроизводимости, определенная по формуле:

$$S_{воспр.}^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m \left(Y_j^{cp} - Y_j^T \right)^2 \quad (5)$$

где m – число повторений опытов в центре плана, т.е. на базовом уровне;

Y_j^{cp}, Y_j^T – среднее и текущие значения функции отклика в j-м опыте.

После отсева незначимых коэффициентов регрессии для которых t расчетное меньше t табличного, получается уравнение регрессии:

$$y_1 = -8750.96 + 132.06Z_2 - 63.8Z_3 - 10.9Z_4 - 3.85Z_1Z_2 + 12Z_1Z_3 + 0.702Z_1Z_4 \quad (6)$$

$$y_2 = -177.48 + 2.39Z_2 - 1.06Z_3 - 0.235Z_4 - 0.1Z_1Z_2 + 0.213Z_1Z_3 + 0.0765Z_1Z_4 \quad (7)$$

$$y_3 = 145.53 - 2.99Z_2 + 2.926Z_3 + 0.733Z_4 + 0.133Z_1Z_2 - 0.269Z_1Z_3 - 0.0523Z_1Z_4 \quad (8)$$

$$y_4 = 6.057 - 1.788Z_2 + 3.612Z_3 + 1.176Z_4 + 0.0927Z_1Z_2 - 0.173Z_1Z_3 - 0.0596Z_1Z_4 \quad (9)$$

$$y_5 = 10.38 - 1.564Z_2 + 2.81Z_3 + 1.394Z_4 + 0.0976Z_1Z_2 - 0.162Z_1Z_3 - 0.0813Z_1Z_4 \quad (10)$$

$$y_6 = 120.26 + 3.97Z_2 - 8.42Z_3 - 3.124Z_4 - 0.224Z_1Z_2 + 0.394Z_1Z_3 + 0.12Z_1Z_4 \quad (11)$$

Оценку адекватности регрессионной модели (6–11) проверяли по критерию Фишера, представляющему собой отношение остаточной дисперсии к дисперсии воспроизводимости:

$$F_p = \frac{S_{ост.}^2}{S_{воспр.}^2} \leq F_{табл.} \quad (12)$$

где S_{ост.}² – остаточная дисперсия:

$$S_{ост.}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N \left(Y_j^p - Y_j^z \right)^2}{N - l}, \quad (13)$$

где l – число значимых коэффициентов в уравнении регрессии;

N – количество опытов в матрице.

Подставляя численные значения $S_{i\text{воспр.}}^2$ и $S_{i\text{ост.}}^2$ в уравнение (12), определяли расчетные значения для каждого уравнения.

$$\begin{aligned} S_{1\text{ост.}}^2 &= 165; S_{2\text{ост.}}^2 = 23.8; S_{3\text{ост.}}^2 = 28.7; S_{4\text{ост.}}^2 = 7.76; \\ S_{5\text{ост.}}^2 &= 2.5; S_{6\text{ост.}}^2 = 46; S_{1\text{воспр.}}^2 = 8.6; S_{2\text{воспр.}}^2 = 2.3; \\ S_{3\text{воспр.}}^2 &= 2.5; S_{4\text{воспр.}}^2 = 1.85; S_{5\text{воспр.}}^2 = 1.12; S_{6\text{воспр.}}^2 = 3.9; \\ F_1 &= 19.2; F_2 = 10.35; F_3 = 11.5; F_4 = 4.2; F_5 = 2.05; F_6 = 11.75. \end{aligned}$$

Сравнивая найденные значения критерия с табличными при выбранной доверительной вероятности 95% и числах степени свободы $f_1 = 3$ и $f_1 = 2$, получили, что расчетные значения F_p меньше табличного $F_{\text{табл}} = 19.6$. Это свидетельствует о том, что уравнения регрессии (6–11) адекватно описывают поверхность отклика. Следовательно, эта модель может служить статистической моделью закономерностей изменения параметров процесса и ее можно использовать при исследовании реакции в широком интервале изменения входных переменных, а также для определения оптимальных режимных параметров процесса.

Расчеты показали, что максимальный выход олигомера C_{20+} , равный 55%, можно достичь при значениях $Z_1 = 10:1$ моль/моль; $Z_2 = 90$ °C; $Z_3 = 3$ МПа; $Z_4 = 45$ мин, при этом значения олигомеров: $C_4 = 3.57$; $C_6 = 12.66$; $C_8 = 11.1$; $C_{10}-C_{18} = 19.3$ а активность катализатора равна $1185 \text{ г}_{\text{олиг.}}/(\text{г}_{\text{Zr}} \cdot \text{ч})$; максимальный выход $C_{10}-C_{18}$, равный 76%, можно получить при $Z_1=30$ моль/моль; $Z_2 = 120$ °C; $Z_3 = 3$ МПа; $Z_4 = 15$ мин; при этом $C_4 = 2$; $C_6 = 4.7$; $C_8 = 5.6$; $C_{20+} = 11.4$; максимальный выход $C_8 = 34.8$ можно получить при $Z_1 = 30:1$ моль/моль; $Z_2 = 70$ °C; $Z_3=2$ МПа; $Z_4=15$ мин максимальный выход $C_6=34\%$ можно получить при $Z_1 = 30:1$ моль/моль; $Z_2 = 120$ °C; $Z_3 = 4$ МПа; $Z_4 = 30$ мин; максимальный выход $C_4 = 70\%$ можно получить при $Z_1 =$

$20:1$ моль/моль; $Z_2 = 90$ °C; $Z_3 = 3$ МПа; $Z_4 = 90$ мин; при этом $C_6 = 12$; $C_8 = 14$; $C_{10}-C_{18} = 4.2\%$.

Показано, что максимальное значение активности катализатора наблюдается при значениях режимных переменных: $Z_1 = 30$ моль/моль; $Z_2 = 120$ °C; $Z_3 = 4$ МПа; $Z_4 = 30$ мин и равна значению $5407 \text{ г}_{\text{олиг.}}/(\text{г}_{\text{Zr}} \cdot \text{ч})$. При этом значения олигомеров равны: $C_4 = 0\%$; $C_6 = 34\%$; $C_8 = 43\%$; $C_{10}-C_{18} = 23\%$, $C_{20+} = 0\%$. При найденных расчетных оптимальных значениях входных переменных был поставлен контрольный эксперимент, который позволил определить значение выхода целевого продукта, $Y = 60.8\%$, что свидетельствует о приемлемости разработанной регрессионной модели.

Таким образом, разработанная математическая модель в виде регрессионного полинома, адекватно описывающая экспериментальные данные, позволила найти оптимальные значения входных переменных реакции: соотношение $\text{Al}:\text{Zr}=30$ моль/моль, температура 120 °C, давление в системе 4 МПа, продолжительность реакции 30 мин, при которых максимальный выход целевого продукта составляет 55% . В том числе была вычислена селективность C_4 , C_6 , C_8 и $C_{10}-C_{18}$ олефинов при заданных значениях исходных параметров. Разработанная математическая модель в виде регрессионного полинома второго порядка, адекватно описывающая экспериментальные данные, позволила расчетным путем предсказать узкую область условий, при которых можно достичь максимальных значений выходных параметров реакции олигомеризации этилена. Разработанные нами каталитические системы на основе ЦНК являются высокоэффективными для получения ПАО непосредственно олигомеризацией этилена, что приведет в будущем к экономически и экологически выгодным технологиям с их применением.

Литература

1. Белов Г.П. Тетрамеризация этилена в октен-1 // Нефтехимия. – 2012. – Т.52, №3. – С.163-178.
2. Khanmetov A.A. Selective oligomerization of ethylene in the narrow fractions of linear alpha olefins in the presence of complex organometallic catalysts // Processes of petrochemistry and oil refining. – 2007. – №4(31). – Рр.40-71.
3. Плаксунов Т.К., Белов Г.П., Потапов С.С. Высшие линейные α -олефины и сополимеры этилена на их основе. Производство и применение. – Черногловка: ИПХФ РАН, 2008. – 293 с.
4. Мусаев К.М., Плаксунов Т.К., Мартиросян А.Г. Современные технологии и новые мировые тенденции в производстве и переработке высших линейных α -олефинов // Нефть, газ и СРП. – 2004. – №2. – С.44-53.
5. Котов С.В., Моисеев И.К., Шабанова А.В. Олигомеры олефинов: способы получения и применение в

References

1. Belov G.P. [Tetramerization of ethylene to octene-1]. *Petroleum Chemistry*, 2012, vol.52, no.3, pp.139-154.
2. Khanmetov A.A. [Selective oligomerization of ethylene in the narrow fractions of linear alpha olefins in the presence of complex organometallic catalysts]. *Processes of petro-chemistry and oil refining*, 2007, no.4(31), pp.40-71.
3. Plaksunov T.K., Belov G.P., Potapov S.S. *Vysshiyey lineynyey α -olefiny i sopolimeri etilena na ikh osnove. Proizvodstvo i primeneniye* [Higher linear α -olefins and ethylene copolymers based on them. Production and Application]. Chernogolovka, IPKhF RAN Publ., 2008, 292 p.
4. Musayev K.M., Plaksunov T.K., Martirosyan A.G. *Sovremennyye tekhnologii i novyye mirovyye tendentsii v proizvodstve i pererabotke vysshikh lineynykh α -olefinov* [Modern technologies and new global trends in the production and processing of higher linear α -olefins]. *Neft, gaz i SRP*, 2004, no.2, pp.44-53.
5. Kotov S.V., Moiseev I.K., Shabanova A.V. [Olefin oligomers: manufacturing processes and use as fuel and

- качестве компонентов топлив и масел // Нефтехимия. – 2003. – Т.43, №5. – С.323-333.
6. Цветков О. Н. Поли- α -олефиновые масла: химия, технология и применение. – М.: Техника:ТУМА групп, 2006. – 193 с.
 7. Цветков О.Н. Применение поли- α -олефиновых базовых компонентов в составе современных моторных масел. – М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1994. – 47с.
 8. Short G.D. Synthetic lubricants and their refrigeration applications // Lubrication Engineering. – 1990. – №4(46). – Pp.239-247.
 9. Кулиев А.М., Ахмедов А.И., Левшина А.М. Получение синтетических масел олигомеризацией α -олефинов в присутствии толуола // Химия и технология топлив и масел. – 1984. – №7. – С.47-49.
 10. Далина М.А. Высшие олефины (производство и применение). – Л.: Химия, 1984. – 262 с.
 11. Ханметов А.А. Кинетические закономерности и параметры реакции олигомеризации этилена в присутствии каталитической системы $Zr(C_5H_{12}O_2)_3Cl + (C_2H_5)_2AlCl$ // Azerbaijan Chemical Journal. – 2008. – №2. – С.94-99.
 12. Khanmetov A.A., Azizov A.H., Khamiyev M.D., Aliyeva R.V., Ahmedbeyova S.F. The oligomerization of ethylene in the presence of complex catalytic systems based on zirconium compounds containing ligands with «ionic-liquid» substituent // Oil Processing and Petrochemistry. – 2014. – №3. – Pp.17-23.
 13. Azizov A.H., Khamiyev M.J., Khanmetov A.A., Aliyeva R.V., Aliyev B.M., Ahmedbekova S.F. Oligomerization of the ethylene in the presence of new heterogenized Zr-containing complex catalytic systems // European Chemical Bulletin. – 2015. – №4. – Pp.503-511.
 14. Matlab - 6.5. The Math works Inc. All Right Reserved. USA. 2000
 15. Veliyeva F.M., Khanmetov A.A., Khamiyev M.J., Jafarov R.P., Aliyeva R.V. The optimization of the process for obtaining polyethylene oils by oligomerization of ethylene in the presence of Zr-containing complex catalytic system // Journal of Baku Engineering University. Chemistry and Biology. – 2017. – №1(1). – Pp.7-11.
 16. Khanmetov A.A., Hajiyeva K.Sh., Khamiyev M.J., Aliyeva R.V., Azizbeyli H.R., Ahmedbekova S.F. Synthesis of zirconyl naphthenates on the basis of oil acids and their applying as complex catalytic systems in the process of oligomerization (polymerization) of ethylene // Azerbaijan Chemical Journal. – 2018. – №3. – Pp.91-98.
 17. Ханметов А.А. Олигомеризация этилена в присутствии каталитических систем на основе четыреххлористого циркония, нанесенного на γ -оксид алюминия // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. – 2005. – № 3(22). – С.65-70.
 18. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ. – М.: Наука, 1980. – 206 с.
 19. Абрютина Н. Н., Абушаева В. В., Арефьев О. А. и др. Современные методы исследования нефтей. – Л.: Недра, 1984. – 431 с.
 - lube oil components]. *Petroleum Chemistry*, 2003, vol.43, no.5, pp.289-298.
 6. Tsvetkov O. N. *Poli- α -olefinovyye masla: khimiya, tekhnologiya i primeneniye* [Poly- α -olefin oils: chemistry, technology and application]. Moscow. Tekhnika: TUMA grupp Publ., 2006, 193 p.
 7. Tsvetkov O.N. *Primeneniye poli- α -olefinovykh bazovykh komponentov v sostave sovremennykh motornykh masel* [The use of poly- α -olefin base components in modern motor oils]. Moscow, TSNIITENeftekhim Publ., 1994, 47 p.
 8. Short G.D. [Synthetic lubricants and their refrigeration applications]. *Lubrication Engineering*, 1990, no.4(46), pp.239-247.
 9. Kuliyeu A.M., Akhmedov A.I., Levshina A.M. *Polucheniye sinteticheskikh masel oligomerizatsiyei α -olefinov v prisutstvii toluola* [Preparation of synthetic oils by oligomerization of α -olefins in the presence of toluene]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and technology of fuels and oils], 1984, no.7, pp.47-49.
 10. Dalina M.A. *Vysshiy olefiny (proizvodstvo i primeneniye)* [Higher olefins (production and application)]. Leningrad, Khimiya Publ., 1984, 262 p.
 11. Khanmetov A.A. [Kinetic patterns and parameters of the ethylene oligomerization reaction in the presence of a catalytic system $Zr(C_5H_{12}O_2)_3Cl + (C_2H_5)_2AlCl$]. *Azerbaijan Chemical Journal*, 2008, no.2, pp.94-99.
 12. Khanmetov A.A., Azizov A.H., Khamiyev M.D., Aliyeva R.V., Ahmedbeyova S.F. [The oligomerization of ethylene in the presence of complex catalytic systems based on zirconium compounds containing ligands with «ionic-liquid» substituent]. *Oil Processing and Petrochemistry*, 2014, no.3, pp.17-23.
 13. Azizov A.H., Khamiyev M.J., Khanmetov A.A., Aliyeva R.V., Aliyev B.M., Ahmedbekova S.F. [Oligomerization of the ethylene in the presence of new heterogenized Zr-containing complex catalytic systems]. *European Chemical Bulletin*, 2015, no.4, pp.503-511.
 14. Matlab - 6.5. The Math works Inc. All Right Reserved. USA.2000
 15. Veliyeva F.M., Khanmetov A.A., Khamiyev M.J., Jafarov R.P., Aliyeva R.V. [The optimization of the process for obtaining polyethylene oils by oligomerization of ethylene in the presence of Zr-containing complex catalytic system]. *Journal of Baku Engineering University. Chemistry and Biology*, 2017, no.1(1), pp.7-11.
 16. Khanmetov A.A., Hajiyeva K.Sh., Khamiyev M.J., Aliyeva R.V., Azizbeyli H.R., Ahmedbekova S.F. [Synthesis of zirconyl naphthenates on the basis of oil acids and their applying as complex catalytic systems in the process of oligomerization (polymerization) of ethylene]. *Azerbaijan Chemical Journal*, 2018, no.3, pp.91-98.
 17. Khanmetov A.A. *Oligomerizatsiya etilena v prisutstvii kataliticheskikh sistem na osnove chetyrekhkhlorigistogo sirkoniya, nanesennogo na γ -oksid alyuminiya* [Oligomerization of ethylene in the presence of catalytic systems based on zirconium tetrachloride supported on γ -aluminium oxide]. *Protsessy neftekhimii i neftepererabotki* [Processes of petrochemistry and oil refining], 2005, no.3(22), pp.65-70.
 18. Khenritsi-Olive G., Olive S. *Koordinatsiya i kataliz* [Coordination and catalysis]. Moscow, Nauka Publ., 1980, 206 p.
 19. Bogomolova A.I., Nedra L. *Sovremennyye metody issledovaniya neftei* [Modern methods of oil research]. Leningrad, Nedra Publ., 1981, 250 p.

А. А. Касимов (д.т.н., проф., зав. лаб.), С. М. Гаджизаде (д.т.н., с.н.с.), Ш. Ф. Тагиева (д.х.н., с.н.с.),
З. Р. Исмаилова (технолог), Т. Ф. Агаева (технолог), С. Х. Зейналова (н.с.)

К ВОПРОСУ О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКООКТАНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ БЕНЗИНА ИЗ ГАЗОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования Азербайджанской Республики,
лаборатория «Технология нефтехимических процессов»
Республика Азербайджан, AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: seva_qadji@mail.ru

A. A. Kasimov, S. M. Hajizadeh, Sh. F. Tagiyeva, Z. R. Ismailova, T. F. Agayeva, S. Kh. Zeynalova

TO THE QUESTION ABOUT THE POSSIBILITY OF OBTAINING HIGH-OCTANE GASOLINE COMPONENTS FROM GAS CATALYTIC CRACKING

Y. H. Mamedaliyev's Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education
30, Khojaly ave. 30, AZ1025, Baku, Republic of Azerbaijan; e-mail: seva_qadji@mail.ru

Для получения высокооктанового компонента бензина в качестве катализатора для изучения процесса превращения углеводородов, содержащихся в газах каталитического крекинга, использовали модифицированный Ni, Co, Cr, промышленный цеолитсодержащий катализатор OMNIKAT-210P. Нанесение металлов проводили на наноразмерные частицы цеолитсодержащего катализатора. Размер частиц находился на в пределах 5–10 нм. Выход жидких продуктов – на уровне 30.3–48.3 % мас. в зависимости от времени отбора пробы. Октановое число полученного компонента бензина составляет 90 п. по исследовательскому методу, а по моторному – 80–82 п.

Ключевые слова: алкилирование; октановое число; олефины; парафины; углеводороды.

Производство бензина представляет собой одну из важнейших задач нефтеперерабатывающей промышленности и значительно обуславливает развитие данной отрасли. Из-за ужесточения экологических требований к содержанию аренов в бензинах стандартов «Евро-4,5» производители непрерывно совершенствуют производство, заменяя существующие процессы новыми. Спрос на моторные топлива постоянно растет, а вместе с тем ужесточаются и требования, предъявляемые к ним. Перспективным способом получения высокооктановых компонентов моторных топлив является переработка легкого углеводородного сырья на цеолитсодержащих катализаторах ^{1,2}.

To obtain a high-octane component of gasoline as a catalyst for studying the process of conversion of hydrocarbons contained in catalytic cracking gases, a modified Ni, Co, Cr industrial zeolite-containing catalyst OMNIKAT-210P was used. The deposition of metals was carried out on nanosized particles of a zeolite-containing catalyst. The particle size was at the level of 5–10 nm. The yield of liquid products is at the level of 30.3–48.3 % wt, depending on the time of sampling. The octane number of the obtained component of gasoline is 90 p according to the research method, and according to the motor method – 80–82 p.

Key words: alkylation; hydrocarbons; octane number; olefins; paraffins.

Показано, что максимальное увеличение каталитической активности исходного ВКЦ типа MFI достигается при введении 1% мас. нанопорошка сульфида хрома (III). Введение данного количества промотирующей добавки позволяет увеличить выход аренов – на 18–24 % мас. и октановое число получаемого жидкого катализата на 12–13 пунктов по исследовательскому методу ³.

Бензиновые фракции, получаемые с установкой атмосферно-вакуумной перегонки, имеют октановое число около 60 единиц. Чтобы поднять октановое число топлива до уровня 92–98 единиц, на нефтеперерабатывающем заводе реализуется ряд технологических процессов.

Дата поступления 13.03.23

В качестве сырья для установки изомеризации используется легкая прямогонная бензиновая фракция (C₅–C₆). В зависимости от применяемой технологии, процесс протекает при температуре от 180 до 410 °С в присутствии платиносодержащего катализатора. На выходе из реактора стоит ректификационная колонна, на которой осуществляется отбор готового изомеризата, а непрореагировавшие вещества вновь возвращаются в реактор. Изомеризат имеет октановое число более 90 единиц ⁴.

Современные автобензины готовят смешением компонентов, получаемых из прямой перегонки каталитического крекинга и риформинга, алкилирования, изомеризации, полимеризации и других процессов переработки нефти ^{5–7}. Алкилбензин – один из важнейших продуктов нефтепереработки. Например, в США ~11% бензинов в настоящее время производится алкилированием изобутана алкенами C₃–C₅. Алкилат приблизительно состоит из 70% C₈ алканов, в основном триметилпентанов, 15% – C₅–C₇ и 15% – C₉–C₁₂ углеводородов.

В настоящей работе проведены исследования по алкилированию парафиновых углеводородов олефинами, содержащихся в газах каталитического крекинга на промышленном цеолитсодержащем катализаторе ОМНИКАТ-210П модифицированный (в количестве 3.7% каждый), а в качестве связующего γ-Al₂O₃ (~15%) ^{8, 9}. Исходный ОМНИКАТ-210П является промышленным катализатором с размером частиц 50.65 мкм.

Целью проводимых исследований заключается в получении высокооктанового компонента бензина в зависимости от размера частиц и количества нанесенных модификаторов Ni, Co, Cr на ОМНИКАТ-210П ¹⁰.

Экспериментальная часть

Цеолитсодержащий катализатор ОМНИКАТ-210П является промышленным катализатором каталитического крекинга. Его модифицирование проводили методом пропитки по влаге-ности нитратами солей никеля, кобальта и хрома из расчета равного атомного соотношения металлов и суммарного в 2% мас. на цеолит. Прокаливание образцов катализатора осуществляли в течение 2 ч при 400 °С и 3 ч при 500 °С в атмосфере воздуха. Перед проведением процесса катализатор подвергался активации в условиях пониженного давления и температуры 500–570 °С в вакуумной печи. Физико-химические свойства полученного в ходе модифицирования цеолитсодержащего катализатора представлены ниже:

удельная поверхность	180–220 м ² /г
объем пор	0.35–0.43 мм ³ /г
насыпная плотность	0.61–0.65 г/мл
прочность на раздавливание	до 8
Гранулометрический состав, % мас.:	
0–20 мкм	1–2
0–40 мкм	10–20
0–80 мкм	90–100
0–149 мкм	90–100
средний размер частиц	65–78 мкм
Химический состав, % мас.:	
SiO ₂	60
Al ₂ O ₃	15
Ni ₂ O ₃	5
CoO	5
Cr ₂ O ₃	5
NaO	0.25–0.35
Оксиды редкоземельных элементов	1.6–2.2
Pt	не менее 5 ppm

С целью детального анализа влияния отдельных фракций на направление превращения углеводородных газов каталитического крекинга (ПБФ), помимо них в качестве сырья исследовались также ББФ и ППФ (ГОСТ10679-2019), получаемые на установке каталитического крекинга, а также индивидуальный углеводород C₃H₆ (чистотой 99.5% мас.). Выбор пропилена в качестве модельного сырья продиктован тем, что он является основным компонентом промышленных сжиженных углеводородных газов. Углеводородный состав используемого в ходе исследований сырья приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав исходного сырья

Компоненты	Содержание от типа сырья, % мас.					
	ППФ		ББФ		ПБФ	
ΣC ₂	5.45		0.6		2.8	
C ₃ H ₈	10.01		6.8		8.19	
C ₃ H ₆	35.77		5.0		18.75	
изо-C ₄ H ₁₀	7.18		14.3		11.14	
n-C ₄ H ₁₀	6.01		8.8		7.55	
α-C ₄ H ₈	9.06	всего 24.49	10.64	всего 29.9	7.9	всего 27.43
изо-C ₄ H ₈	4.39		6.42		7.9	
цис-C ₄ H ₈₋₂	3.68		4.31		5.7	
транс-C ₄ H ₈₋₂	7.36		8.53		5.83	
изо-C ₅ H ₁₂	9.45		13.24		Σ24.14	
n-C ₅ H ₁₂	1.64		12.26			
C ₄ H ₆	-		0.3			
ΣC ₅ H ₁₀	-		8.8		сл.	
Σ	100		100		100	
Σ олефинов	65.71		35.5		46.8	

Активность катализатора изучали в условиях непрерывного ведения процесса в течение 24 ч на проточной установке при температуре 280 °С, объемной скорости подачи сырья 200 ч⁻¹, атм-

Таблица 2

**Влияние сырья на показатели процесса
и состав жидких продуктов реакции**

Показатели	Сырье			
	С ₃ H ₆	ППФ	ББФ	ПБФ
Конверсия, %	39.6	99.2	84.5	73.4
Выход жидких продуктов, % мас.	27.6	82.3	61.1	56.9
Селективность по изопарафинам, %	4.6	7.2	0	0.4
С ₄ –С ₁₂ -изопарафины, в т.ч.	9.5	59	34.3	45.4
С ₅				
С ₆		4.1	14.2	
С ₇		11.8	5.6	8.2
С ₈	4.02	7.4	5.2	19.9
С ₉	4.4	18.7	1.1	8.9
С ₁₀	0.5	2.6		7.6
С ₁₁		3.6		0.7
С ₁₂		4.9		
С ₁₀ –С ₁₂ - <i>n</i> -парафины, в т.ч.,	1.1	3.5	21.5	21.5
С ₅	0	0	21.5	21.5
С ₆	1.1	0		
С ₇		0		
С ₈		0		
С ₁₀		2		
С ₁₂		1.5		
С ₅ –С ₈ -нафтенy в т.ч.,	1.1	11.5	-	1.4
С ₅	0			
С ₈	0.4	0		0
С ₉	0.7	11.5		1.4
С ₆ –С ₉ -АрУ в т.ч.,	1.8	7.1	-	0.3
С ₆	0	0		0
С ₇	0	0		0.03
С ₈	0	0		0.01
С ₉	0.9	3.4		0.3
С ₁₀	0.9	3.7		0.01
С ₅ –С ₈ -изоолефины в т.ч.,	14.2	1.1	5.2	6.2
С ₅	0			
С ₆	0	0	2.3	0
С ₇	0.9	0	0	0.3
С ₈	2.6	0	0.7	3.7
С ₉	10.7	1.1	2.2	2.2

ферном давлении. Слой катализатора поддерживали в изотермическом режиме с помощью электрической печи с внутренним контролем температуры. После загрузки катализатора в реактор (для каждого эксперимента в реактор загружали 30 мл катализатора), его продували воздухом при температуре 150–160 °С в течение 1.5–2 ч. Затем система охлаждалась холодным воздухом до 50–60 °С, после чего с целью удаления воздуха из объема реактора последний продувался инертным газом-азотом в течение 3 ч. Отбор проб газообразных и жидких продуктов реакции на анализ осуществляли через 15 мин работы катализатора при каждой температуре процесса, а при изучении стабильности – через каждый час работы.

Анализ исходного сырья и продуктов его превращения осуществляли методом газовой хроматографии: для определения состава газообразных продуктов – хроматограф марки «Хром-5» с пламенно-ионизационным детектором; разделительная колонка с внутренним диаметром 3 мм длиной 7.5 м; разделительная фаза – твердый носитель, инзенский кирпич с размерами зерен 0.2–0.25 мм, на который было нанесено 8% вазелинового масла; температура колонки – 40 °С; газ-носитель – N₂; скорость газа-носителя – 40 мл/мин; скорость подачи водорода 25 мл/мин; температура испарителя – 20 °С; продолжительность анализа 50–60 мин; скорость диаграммной ленты – 400 мм/ч; для жидких – 400 мм/ч.

Обсуждение результатов

Как известно, низкомолекулярные олефины в присутствии цеолитсодержащих систем подвергаются различным превращениям: олигомеризации, алкилированию, крекингу, перераспределению водорода, ароматизации. При этом основными факторами, ответственными за направление реакции являются состав каталитических систем и температура процесса.

Сравнительные данные показателей процесса превращения ППФ, ББФ, ПБФ и пропилена, а также состав полученных жидких продуктов, полученных в присутствии Ni, Cr, Co цеолитсодержащей системы, приведены в табл. 2.

Из представленных данных, следует, что данная каталитическая система обладает высокой активностью: конверсия ППФ достигает 99.23%. Характерной особенностью этой каталитической системы также является проявляемая ею повышенная селективность образования жидких продуктов реакции. Если превращение индивидуального пропиленa сопровождается образованием 27.63% катализата, то при замене сырья на обогащенное пропаном, а также бутаном и бутиленом, этот показатель увеличивается в 2–3 раза.

Сопоставительный анализ состава жидких продуктов превращения всех 4-х типов сырья в присутствии Ni-, Cr-, Co-цеолитсодержащей системы указывает на существенные различия в распределении образующихся углеводородов: превращение ППФ сопровождается наибольшим выходом изо-парафиновых углеводородов, а также большим относительно прочих исходных фракций – суммарным выходом циклических (нафтенy и АрУ) и наименьшим – высокомолекулярных олефинов, а в продуктах превращения ББФ циклические углеводороды полностью отсутствуют. Подобные результаты при идентичности состава и условий процесса, а также близости состава сырья, являются, вероятно, следствием различной пространственной геометрии промежуточных соединений.

Допуская более чем вероятной локализацию части активных центров в порах цеолита, которые уменьшаются в размерах в ходе модифицирова-

ния, становятся недоступными для промежуточных соединений, что приводит в конечном счете к выявленной «селективности по сырью». Итогом является интенсивное протекание реакций олигомеризации олефинов.

Общим для всех типов сырья является то, что основу катализатора составляют изопарафины. При изучении их компонентного состава было установлено, что из пропилена образуются главным образом изогептаны и изооктаны, из ППФ – изооктаны, ББФ и ПБФ-изопентаны и изогептаны соответственно. Как следует из таблицы, наибольшая, практически идентичная селективность по изо-парафинам была отмечена в процессе превращения ППФ и ПБФ.

Поскольку основной задачей работы являлось исследование возможности получения высокооктановых компонентов бензина, был сопоставлен изомерный состав изогептанов (рис.1). Из представленных результатов следует, что превращение более высокомолекулярных ББФ и ПБФ фракций сопровождается образованием относительно низкооктановых монозамещенных изомеров, тогда как относительно низкомолекулярной

ППФ и пропилену – высокооктановых дизамещенных изомеров.

Полученные количественные данные указывают на возможность применения модифицированной Ni-, Cr-, Co-цеолитсодержащей каталитической системы для получения высокооктанового компонента бензинов из газов каталитического крекинга. При температуре 280 °С катализатор обеспечивает высокий выход жидких продуктов (82.25%) с селективностью по изопарафинам (59.46%) на пропущенное сырье (ППФ).

Октановое число полученной жидкой фракции по исследовательскому методу составляет 90–97 п., содержание кислородсодержащих 0%, замещенных ароматических углеводородов 35.9% мас., 30.2% об., средняя молекулярная масса жидких 99.4, относительная плотность 0.711 г/см³, давление паров при 37.8 °С 38.5 кПа, содержание С – 87.4%, Н – 12.5, бромное число 0.00 г Br₂/100 г. Предел выкипаемости жидкой фракции 27.9–253.7 °С, что позволяет рекомендовать ее в качестве высокооктановой добавки в процессе компаундирования автомобильных бензинов.

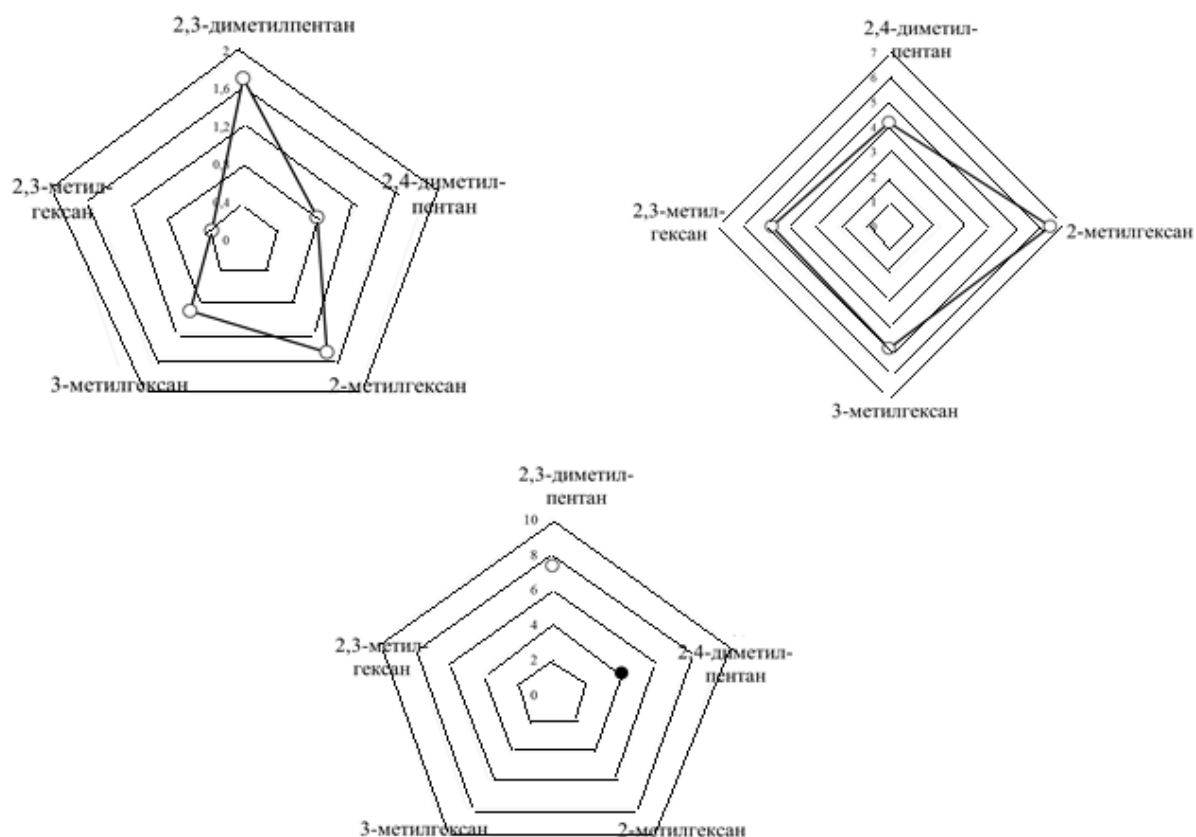


Рис. 1. Количественное распределение изомеров гептана, полученного в ходе превращения: а – ББФ; б – ПБФ; в: о – ППФ; • – пропилену

Литература

1. Ерофеев В.И., Медведев А.С., Хомяков И.С. и др. Получение высокооктановых бензинов из прямогонных бензинов газового конденсата на модифицированных цеолитных катализаторах // Газовая промышленность. – 2013. – №692. – С.26-30.
2. Ерофеев В.И., Хомяков И.С. Конверсия прямогонных бензинов в высокооктановые бензины на цеолитах типа ZSM-5, модифицированных гетерополисидами Мо // Успехи современного естествознания. – 2015. – №8. – С.1364-1368.
3. Восмери́кова Л.Н., Восмери́ков А.А., Барбашин Я.Е. Превращение компонентов природного и попутного нефтяного газов на модифицированных цеолитных катализаторах // Химия в интересах устойчивого развития. – 2020. – Т.28, №3. – С.236-245.
4. Получение компонентов бензина / Электронный ресурс www.neftianka.ru
5. Хаджиев С.Н., Герзелиев И.М., Усдинов М.В., Гаджиев С.Н. Каталитический крекинг в составе современных комплексов глубокой переработки нефти // Нефтехимия. – 2011. – Т.51, №1. – С.33-39.
6. Боруцкий П.Н., Кириллов А.В., Петров В.В. Применение платинированного цеолитсодержащего катализатора при переработке бензиновых фракций // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – №1. – С.5-8.
7. Козин В.Г., Солодова Н.Л., Башкирцева Н.Ю., Абдулин А.И. Современные технологии производства компонентов моторных топлив. – Казань: КазГТУ, 2009. – 327 с.
8. Касимов А.А., Пириева Х.Б., Джамалова С.А., Джафаров Р.П. Получение высокооктанового компонента бензина из C₃–C₄ газов каталитического компонента крекинга на цеолитсодержащем катализаторе, модифицированном Ni, Co, Cr. – Изд: LAP LAMBERT Academic Publishing RU, 2018. – 84 с.
9. Касимов А.А., Джафаров Р.П., Гаджизаде С.М., Исмаилова З.Р., Агаева Т.Ф. Оптимизация процесса превращения парафиновых и олефиновых углеводородов C₃–C₄ на промышленном катализаторе // Znanstvena misel journal. – 2022. – №72. – С.6-11.
10. Касимов А.А., Джамалова С.А., Гаджизаде С.М., Исмаилова З.Р., Агаева Т.Ф., Пириева Х.Б., Зейналова С.Х. Алкилирование парафинов олефинами на цеолитсодержащем катализаторе // Химическая промышленность. – 2020. – №1. – С.12-16.

References

1. Erofeev V.I., Medvedev A.S., Khomyakov I.S. and oth. *Polucheniye vysokooktanovykh benzinov iz pryamogonnykh benzinov gazovogo kondensata na modifitsirovannykh tseolitnykh katalizatorakh* [Production of high-octane gasoline from straight-run gasoline of gas condensate on modified zeolite catalysts]. *Gazovaya promyshlennost'* [Gas Industry], 2013, no.692, pp.26-30.
2. Erofeev V.I., Khomyakov I.S. *Konversiya pryamogonnykh benzinov v vysokooktanovyye benziny na tseolitakh tipa ZSM-5, modifitsirovannykh geteropolisoyedineniyami Mo* [Conversion of straight-run gasoline into high-octane gasoline on ZSM-5 type zeolites modified with Mo heteropolycompounds]. *Uspekhi sovremennogo yestestvoznaniya* [Advances in modern natural science], 2015, no.8, pp.1364-1368.
3. Vosmerikova L.N., Vosmerikov A.A., Barbashin Ya.E. *Prevrashcheniye komponentov prirodnogo i poputnogo neftyanogo gazov na modifitsirovannykh tseolitnykh katalizatorakh* [Conversion of components of natural and associated petroleum gases on modified zeolite catalysts]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya* [Chemistry for sustainable development], 2020, vol.28, no.3, pp.236-245.
4. *Polucheniye komponentov benzina* [Obtaining gasoline components]. Electronic resource www.neftianka.ru
5. Khadzhiev S.N., Gerzeliev I.M., Usdinov M.V., Gadzhiev S.N. *Kataliticheskiy krekning v sostave sovremennykh kompleksov glubokoy pererabotki nefti* [Catalytic cracking as part of modern complexes for deep oil refining]. *Neftekhimiya* [Petrochemistry], 2011, vol.51, no.1, pp.33-39.
6. Borutsky P.N., Kirillov A.V., Petrov V.V. *Primeneniye platinirovannogo tseolitsoderzhashchego katalizatora pri pererabotke benzinovykh fraktsiy* [Application of a platinized zeolite-containing catalyst in the processing of gasoline fractions]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2014, no.1, pp.5-8.
7. Kozin V.G., Solodova N.L., Bashkirtseva N.Yu., Abdulin A.I. *Sovremennyye tekhnologii proizvodstva komponentov motornykh topliv* [Modern technologies for the production of motor fuel components]. Moscow, KazSTU Publ., 2009, 327 p.
8. Kasimov A.A., Pirieva Kh.B., Dzhamalova S.A., Jafarov R.P. *Polucheniye vysokooktanovogo komponenta benzina iz C₃–C₄ gazov kataliticheskogo komponenta krekninga na tseolitsoderzhashchem katalizatore, modifitsirovannom Ni, Co, Cr* [Preparation of a high-octane gasoline component from the C₃–C₄ gases of the catalytic component of cracking on a zeolite-containing catalyst modified with Ni, Co, Cr]. LAP LAMBERT Academic Publishing RU, 2018, 84 p.
9. Kasimov A.A., Jafarov R.P., Gadzhizade S.M., Ismailova Z.R., Agayeva T.F. *Optimizatsiya protsessa prevrashcheniya parafinovykh i olefinovykh uglevodorodov C₃–C₄ na promyshlennom katalizatore* [Optimization of the process of conversion of paraffin and olefinic hydrocarbons C₃–C₄ on an industrial catalyst]. *Znanstvena misel journal*, 2022, no.72, pp.6-11.
10. Kasimov A.A., Dzhamalova S.A., Gadzhizade S.M., Ismailova Z.R., Agayeva T.F., Pirieva Kh.B., Zeynalova S.Kh. *Alkilirovaniye parafinov olefinami na tseolitsoderzhashchem katalizatore* [Alkylation of paraffins with olefins on a zeolite-containing catalyst]. *Khimicheskaya promyshlennost'* [Chemical industry], 2020, no.1, pp.12-16.

Н. В. Саламова (к.х.н., доц., в.н.с.)

**ПОЛУЧЕНИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ, НЕФТЕСОБИРАЮЩИЕ
И НЕФТЕДИСПЕРГИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ
ТРИГЛИЦЕРИДОВ СОЕВОГО МАСЛА, ЭТИЛЕНДИАМИНА
И АЛКИЛДИГАЛОГЕНИДОВ**

*Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования Азербайджанской Республики,
лаборатория «Поверхностно-активные реагенты и препараты»
Республика Азербайджан, AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: e_nargiz@mail.ru*

N. V. Salamova

**PRODUCTION, PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS,
OIL-COLLECTING AND OIL-DISPERSION PROPERTIES
OF NEW SURFACTANTS BASED ON SOYBEAN OIL
TRIGLYCERIDES, ETHYLENEDIAMINE
AND ALKYLDIHALIDES**

*Y. H. Mamedaliyev's Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education
30, Khojaly ave. 30, AZ1025, Baku, Republic of Azerbaijan; e-mail: e_nargiz@mail.ru*

Взаимодействием смеси кислот соевого масла с этилендиамином получен амидоамин, который далее подвергнут реакции с алкилдигалогенидами. В результате получены темные пастообразные вещества. Методом ИК-спектроскопии проведена идентификация состава и структуры полученного амидоamina и его модификатов с алкилдигалогенидами. Полученные продукты охарактеризованы наиболее важными физико-химическими показателями. Тензиометрическими измерениями выявлена высокая поверхностная активность синтезированных продуктов на границе вода–воздух и рассчитаны их коллоидно-химические параметры. Изучены нефтесобирающая и диспергирующая способности полученных продуктов.

Ключевые слова: алкилдигалогениды; нефтесобирание; поверхностная активность; триглицериды соевого масла; удельная электропроводность; этилендиамин.

В наши дни очищение поверхности водоемов от загрязнений нефтяного происхождения имеет огромное значение для охраны окружающей среды. Одной из главных опасностей для мирового океана является нефть. Она попадает в водные системы в результате аварий на различных сооруже-

By reacting a mixture of soybean oil acids with ethylenediamine, amidoamine was obtained, which was further reacted with alkyl dihalides. As a result, dark pasty substances were obtained. The composition and structure of the resulting aminoamide and its modifications with alkyl dihalides were identified by IR spectroscopy. The obtained products are characterized by the most important physical and chemical parameters. Tensiometric measurements revealed a high surface activity of the synthesized products at the water-air interface and calculated their colloid-chemical parameters. The oil-collecting and dispersing abilities of the obtained products were studied.

Key words: ethylenediamine; oil triglycerides; petroleum-collecting; soybean surface activity; specific electroconductivity.

ниях по добыче, транспортировке, хранению и переработке нефти. Нефтепродукты проникают в водоемы вместе со сточными водами нефтепергонных заводов, а также нефтебаз и танкеров^{1, 2}. Тонкую пленку нефти удалить механическим способом не удастся. Для этой цели используют особые виды ПАВ³⁻⁵. Одним из методов борьбы с нефтяными разливами на море является применение

Дата поступления 03.03.23

ние ПАВ, которые наряду с высокой нефтесобирающей и нефтесодержащей способностью должны быть экологически безвредными^{6–9}.

В литературе встречается информация о получении и исследовании ПАВ на основе триглицеридов растительных масел^{6–10}. С этой точки зрения, подходящим сырьем для их получения можно считать и триглицериды соевого масла.

Представленная статья посвящена получению солей на основе этиленамида смеси кислот соевого масла (ЭАСКСМ) и алкилдиалогенидов, определению коллоидно-химических параметров синтезированных ПАВ, а также изучению их нефтесобирающей и нефтесодержащей способности.

Материалы и методы исследования

Соевое масло использовали в виде товарного продукта ООО «Тулская фармацевтическая фабрика» по госту ЛП-001695 (Россия). Этилендиамид (ЭДА) использован в виде реактивного продукта марки «ч» Олаиненского завода химреактивов (Латвия). 1,5-дибромпентан и 1,3-дибромпропан использовали с чистотой продукта 97.0% фирмы «Sigma-AldrichChemistry» (Китай). 1,2-дибромэтан использовали с чистотой продукта 99.0% фирмы «Alfa Aesar GmbH Sigma-AldrichChemistry» (Китай).

Спектры ИК снимали на спектрометре BIO-RAD FTS 3000 MX (Германия) в диапазоне волновых чисел 400–4000 см⁻¹.

Поверхностное натяжение на границе вода–воздух определяли методом отрыва кольца (Дю Нуи) с помощью тензиометра «KSV Sigma 702» (Финляндия)¹¹. Удельную электропроводность (κ) водных растворов ПАВ измеряли электрокондуктометром «Анион 4100» (Россия).

Нефтесобирающую и нефтесодержащую способность синтезированных ПАВ оценивали по методике, приведенной в¹². Нефтесобирающая способность реагента характеризовалась временем сохранения его действия τ и кратностью собирания K (отношение исходной площади поверхности нефтяной пленки к площади поверхности образовавшегося под влиянием реагента утолщенного нефтяного пятна). Эффективность используемого реагента при диспергировании нефтяной пленки характеризовали степенью очистки водной поверхности – K_d (%).

Результаты и их обсуждение

На основе триглицеридов соевого масла и этилендиамина в мольном соотношении, равном 1:3.2 при температуре 120 °С синтезирован неионогенный ПАВ амидоаминового строения по схеме 1.

Для отделения амидоамина полученную смесь промывали холодной водой^{13, 14}. Полученный амидоамин смеси кислот соевого масла (ЭАСКСМ) представляет собой пастообразное вещество бежевого цвета. Выход конечного продукта составляет 93–96 %.

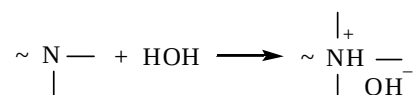
С целью получения ионогенных ПАВ осуществлено взаимодействие полученного ЭАСКСМ с алкилдиалогенидами – 1,5-дибромпентан, 1,3-дибромпропан и 1,2-дибромэтан. Реакции осуществляли в трехгорлой круглодонной колбе при перемешивании в атмосфере азота при 100–110 °С и мольном соотношении реагентов, равном 2:1. Время проведения реакции 24 ч. Реакции получения солей на основе ЭАСКСМ и алкилдиалогенидов представлены на схеме 2.

Конечные продукты – алкилдиалогениды смеси кислот соевого масла являются пастообразными веществами черного цвета. Для отделения целевого продукта реакции от полученной смеси конечный продукт промывали метанолом по методике^{14, 15}. Выход конечного продукта составляет 90–92 %. Полученные соли хорошо растворяются в этиловом спирте, этилацетате, ацетоне и в воде.

На рис. 1 приведен ИК-спектр 1,5-дибромпентановой соли ЭАСКСМ. В спектре присутствуют полосы валентных колебаний C–H связи в группах CH₃, CH₂ и CH при 2921.91 и 2852.23 см⁻¹, полосы валентных колебаний полярной группы –N⁺–H при 2677.05 и 2504.40 см⁻¹, полоса валентных колебаний амидной группы N–C=O при 1638.50 см⁻¹, полоса деформационных колебаний C–H в группах CH₃, CH₂ и CH в области 1456.31 см⁻¹, полосы валентных колебаний C–N при 1256.64 и 1225.04 см⁻¹, полоса маятниковых колебаний (–CH₂)_x цепи в области 722.14 см⁻¹.

Кондуктометрическим методом исследована удельная электропроводность солей на основе алкилдиалогенидов ЭАСКСМ при различных концентрациях водных растворов реагента при температуре 25 °С (рис. 2).

Как видно, с ростом концентрации реагентов значение κ увеличивается. Этот факт можно объяснить тем, что эти соли в своем составе имеют фрагмент третичного амина, который в водной среде гидратируется, образуя аммониевый катион и гидроксид-анион:



Степень диссоциации ПАВ α рассчитывается по формуле

$$\alpha = 1 - \beta = S_2/S_1,$$

где β – степень связывания противоиона.

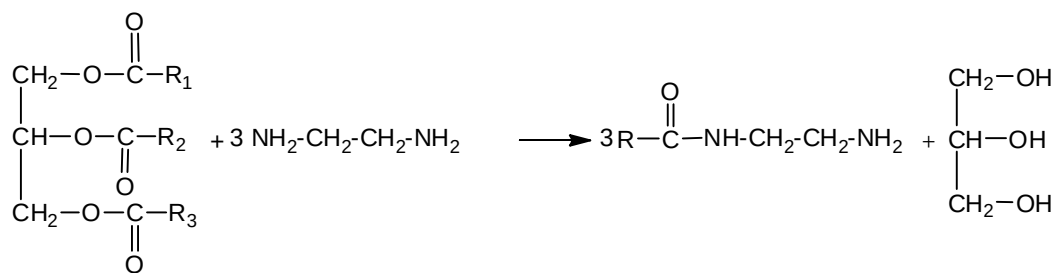
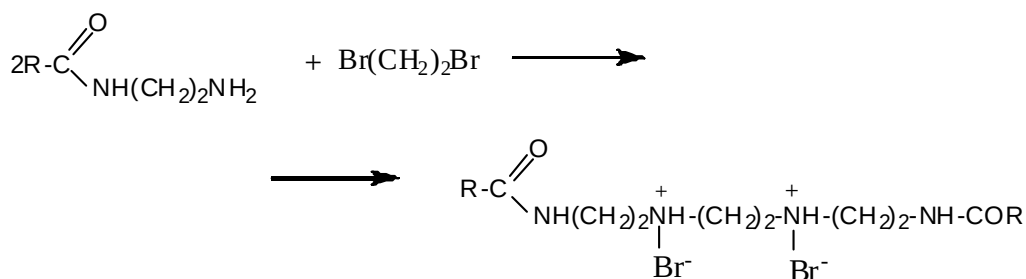
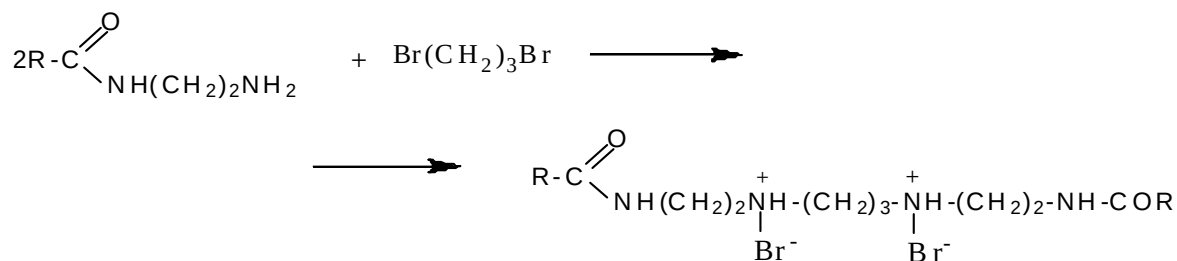
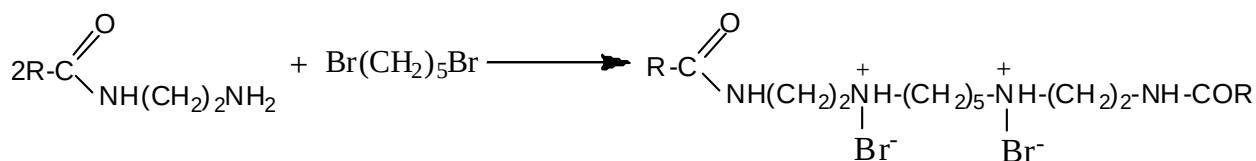


Схема 1



где $\text{R} = \text{C}_{14}-\text{C}_{22}$.

Схема 2

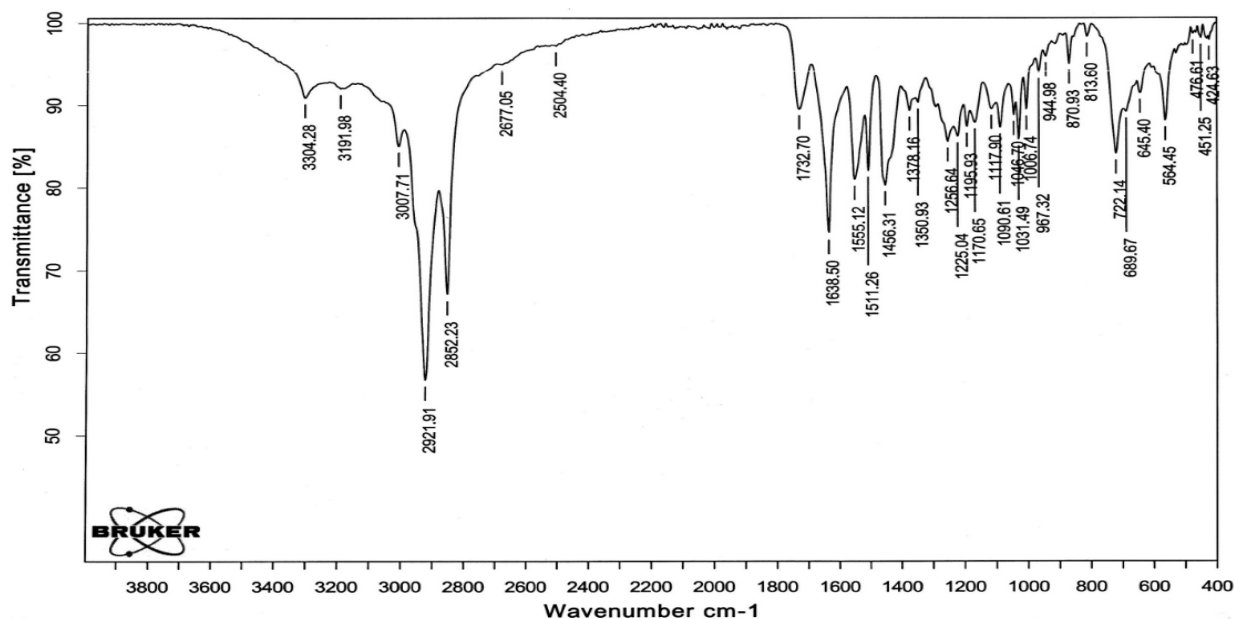


Рис. 1. ИК-спектр 1,5- дибромпентановой соли ЭАСКСМ

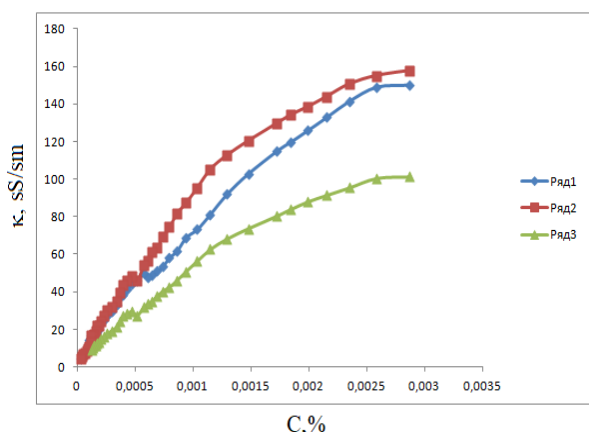


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности водных растворов солей на основе ЭАСКСМ и алкил-дигалогенидов от концентрации: 1 – 1,5-дибромпентана; 2 – 1,3-дибромпропана; 3 – 1,2-дибромэтана

Для соли на основе ЭАСКСМ и 1,5-дибромпентана $\alpha = 52749/73275 = 0.719877$;

для соли на основе 1,3-дибромпропана $\alpha = 39188/67133 = 0.58373676$;

для соли на основе 1,2-дибромэтана $\alpha = 27824/33370 = 0.8338028$.

По измеренным значениям поверхностного натяжения была построена изотерма поверхностного натяжения¹⁶ в координатах $\gamma - \ln C$ (рис. 3).

Межфазное натяжение на границе вода–воздух в отсутствие реагента равно 72.9 мН/м. Стабилизация значения поверхностного натяжения для солей на основе ЭАСКСМ и алкилдигалогенидов происходит соответственно при значениях 30.3, 31.6 и 34.3 мН/м.

По данным рис. 2 и 3 графическими методами и по известным формулам^{13, 16} были рассчитаны коллоидно-химические параметры синтезированных реагентов (табл. 1).

Нефтесобирающая и нефтесепараторная способность полученных реагентов была изучена в лабораторных условиях на примере тонкой пленки Балаханской нефти (месторождение около г. Баку) на поверхности пресной, морской и дистиллированной воды (табл. 2).

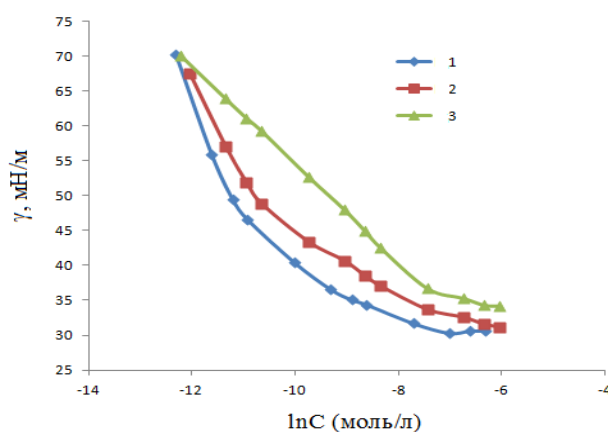


Рис. 3. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов солей на основе ЭАСКСМ и алкилдигалогенидов: 1 – 1,5-дибромпентана; 2 – 1,3-дибромпропана; 3 – 1,2-дибромэтана

Как видно из табл. 1, соль на основе ЭАСКСМ и 1,5-дибромпентана при использовании в обеих формах применения в средах дистиллированной и пресной вод оказывает смешанный эффект нефтесепарации-нефтесобирания (в дистиллированной воде $K_{\text{макс}} = 23.4$, K_d 89.3%; пресной воде $K_{\text{макс}} = 19.4$, K_d 79.9%). Реагент в морской воде в неразбавленном виде обладает нефтесобирающей способностью ($K_{\text{макс}} = 23.4$), а в состоянии 5%-ного водного раствора проявляет нефтесепараторный эффект (степень диспергирования K_d 89.3%). Продолжительность действия реагента 5–6 сут.

Соль на основе ЭАСКСМ и 1,3-дибромпропана при использовании в обеих формах применения в средах дистиллированной и пресной вод оказывает смешанный эффект нефтесепарации-нефтесобирания (в дистиллированной воде $K_{\text{макс}} = 30.3$, K_d 79.9%; в пресной воде $K_{\text{макс}} = 16.0$, K_d 94.1%). Реагент в морской воде в неразбавленном состоянии обладает нефтесобирающей способностью ($K_{\text{макс}} = 30.3$), а в виде 5%-ного водного раствора через два часа проявляет нефтесепараторное

Таблица 1

Коллоидно-химические параметры солей на основе ЭАСКСМ и алкилдигалогенидов (1 – 1,5-дибромпентан, 2 – 1,3-дибромпропан, 3 – 1,2-дибромэтан)

Соли	β	$K_{\text{КМ}} \cdot 10^{-4}$, моль/л	$\Gamma_{\text{макс}} \cdot 10^{-10}$, моль/см ²	$A_{\text{мин}} \cdot 10^{-2}$, нм ²	$\gamma_{\text{КМ}}$, мН/м	$\pi_{\text{КМ}}$, мН/м	pC_{20}	$\Delta G_{\text{миц}}$, кДж/моль	$\Delta G_{\text{ад}}$, кДж/моль
1	0.280	0.29	1.84	90.1	30.3	40.49	4.88	-21.93	-43.86
2	0.416	1.43	1.81	91.5	31.6	39.44	4.71	-24.67	-46.41
3	0.166	1.76	1.07	155.5	34.3	37.7	4.19	-17.58	-35.30

Примечание: β – степень связывания противоиона; $K_{\text{КМ}}$ – критическая концентрация мицеллообразования;

$\Gamma_{\text{макс}}$ – максимальная адсорбция; $A_{\text{мин}}$ – минимальная площадь поперечного сечения полярной группы;

$\gamma_{\text{КМ}}$ – поверхностное натяжение раствора при $K_{\text{КМ}}$; $\pi_{\text{КМ}}$ – поверхностное давление или эффективность;

pC_{20} – значение экономичности; $\Delta G_{\text{миц}}$ – изменение свободной энергии Гиббса процесса мицеллообразования;

$\Delta G_{\text{ад}}$ – изменение свободной энергии Гиббса процесса адсорбции.

Нефтесобирающая и нефтедиспергирующая способность солей на основе ЭАСКСМ и алкилдиалогенидов (толщина пленки 0.17 мм)

Дистиллированная вода		Пресная вода		Морская вода	
τ , ч	K (K_d ,%)	τ , ч	K (K_d ,%)	τ , ч	K (τ , ч,%)
Соль на основе ЭАСКСМ и 1.5-дибромпентана (неразбавленный продукт)					
0	10.0	0	10.0	0	7.6
1.0-4.0	23.4	1.0-4.0	19.4	1.0-44.0	23.4
20.0-44.0	89.3%	20.0-44.0	79.9%	60.0	10.1
60.0	Разлило	60.0	Разлило	84.0	Разлило
Соль на основе ЭАСКСМ и 1.5-дибромпентана (5%-ный водный раствор)					
0	10.0	0	10.0	0	86.6%
1.0-4.0	23.4	1.0-4.0	16.4	1.0-44.0	89.3%
20.0-44.0	86.2%	20.0-44.0	86.2%	60.0-84.0	86.8%
60.0	Разлило	60.0	Разлило		
Соль на основе ЭАСКСМ и 1.3-дибромпропана (неразбавленный продукт)					
0-1.0	7.6	0	6.7	0	4.8
2.0	19.4	2.0-5.0	16.0	5.0	13.4
5.0-23.0	30.3	23.0	94.1%	20.0	16.0
47.0-89.0	79.9%	47.0-89.0	59.7%	89.0	30.3
97.5	Разлило	97.5	Разлило	97.5	6.8
Соль на основе ЭАСКСМ и 1.3-дибромпропана (5%-ный водный раствор)					
0	6.8	0	7.6	0	6.7
2.0-5.0	13.4	2.0	11.5	2.0	9.9
20.0	11.5	5.0-20.0	13.4	5.0-47.0	91.2%
47.0-97.5	95.5%	47.0	94.1%	89.0	Разлило
		89.0	Разлило		
Соль на основе ЭАСКСМ и 1.2-дибромэтана (неразбавленный продукт)					
0	4.4	0	8.6	0-1.0	11.5
1.0-4.0	19.4	1.0-4.0	19.4	4.0-23.0	30.3
23.0-89.0	23.9	23.0-47.0	30.3	68.0-97.5	23.9
97.5	15.2	89.0	19.4		
		97.5	Разлило		
Соль на основе ЭАСКСМ и 1.2-дибромэтана (5%-ный водный раствор)					
0	5.1	0	6.7	0	89.3%
1.0-4.0	79.9%	1.0-4.0	13.4	2.0	19.4
23.0	82.6%	23.0-89.0	16.0	5.0	23.9
44.0-97.5	95.5-91.1%	97.5	Разлило	23.0-89.0	95.5%

действие (степень диспергирования K_d 91.2%). Продолжительность действия реагента 4 сут.

Соль на основе ЭАСКСМ и 1.2-дибромэтана в неразбавленном виде в среде дистиллированной, пресной и морской вод оказывает нефтесобирающее действие (соответственно, в дистиллированной воде $K_{\max}=23.9$, в пресной воде $K_{\max}=30.3$, в морской воде $K_{\max}=30.3$). Реагент в разбавлен-

ном состоянии в среде дистиллированной и морской вод проявляет смешанный эффект нефтедиспергирование-нефтесобирание (соответственно, в дистиллированной воде $K_{\max}=5.1$, K_d 95.5%; в морской воде $K_{\max}=23.9$, K_d 95.5%). В пресной воде реагент демонстрирует нефтесобирающую способность ($K_{\max}=16.0$). Продолжительность действия реагента 4 сут.

Литература

1. Mariano A.J., Kourafalou V.H., Srinivasan A. et al. On the modeling of the 2010 Gulf of Mexico Oil Spill // *Dynamics of Atmospheres and Oceans*. – 2011. – V.52, №1-2. – Pp.322-340.
2. Levy J.K., Gopalakrishnan Ch. Promoting Ecological Sustainability and Community Resilience in the US Gulf Coast after the 2010 Deepwater Horizon Oil Spill // *J.Natural Resources Policy Res.* – 2010. – V.2, №3. – Pp.297-315.
3. Воробьев Ю.Л., Акимов В.А., Соколов Ю.И. Предупреждение и ликвидация аварийных разливов нефти нефтепродуктов. – М.: Ин-т риска и безопасности, 2007. – 375 с.

References

1. Mariano A.J., Kourafalou V.H., Srinivasan A. et al. [On the modeling of the 2010 Gulf of Mexico Oil Spill]. *Dynamics of Atmospheres and Oceans*, 2011, vol.52, no.1-2, pp.322-340.
2. Levy J.K., Gopalakrishnan Ch. [Promoting Ecological Sustainability and Community Resilience in the US Gulf Coast after the 2010 Deepwater Horizon Oil Spill]. *J.Natural Resources Policy Res.*, 2010, vol.2, no.3, pp.297-315.
3. Vorobyov Yu.L., Akimov V.A., Sokolov Yu.I. *Preduzheniya i likvidatsiya avariynykh razlivov nefi nefteproduktov* [Prevention and liquidation of emergency oil spills and petroleum products]. Moscow, Institute of Risk and Safety Publ., 2007, 375 p.

4. Kostka J.E., Prakash O., Overholt W.A. et al. Hydrocarbon-Degrading Bacteria and the Bacterial Community Response in Gulf of Mexico Beach Sands Impacted by the Deepwater Horizon Oil Spill // *Appl. Environ. Microbiol.* – 2011. – V.77, №22. – Pp.7962-7974.
5. Zhu K., Shang Y.-Y., Sun P.-Z. et. al. Oil spill cleanup from sea water by carbon nanotube sponges // *Frontiers Materials Science.* – 2013. – V.7, №2. – Pp.170-176.
6. Asadov Z.H., Rahimov R.A., Salamova N.V. Synthesis of animal fats ethylolamides, ethylolamide phosphates and their petroleum-collecting and dispersing properties // *J. Am. Oil Chem. Soc.* – 2012. – V.89. – Pp.505-511.
7. Асадов З.Г., Саламова Н.В., Рагимов Р.А. и др. Новые нефтесобирающие и диспергирующие реагенты для очистки водной поверхности от тонких нефтяных пленок на основе этаноламинов, ортофосфорной кислоты и кастрового масла // *Известия национальной академии наук Грузии, серия химическая.* – 2013. – Т.39, №1-2. – С.29-39.
8. Асадов З.Г., Саламова Н.В., Ахмедова Г.А., Зарбалиева И.А. Получение, физико-химические характеристики, нефтесобирающие и диспергирующие свойства оксипропиловых эфиров фракции кислот рыбьего жира и их фосфатов // *Естественные и технические науки.* – 2009. – №3(41). – С.64-68.
9. Sakai T., Kaneko Y., Tsujii K. Premicellar aggregation of fatty acid N-methylethanolamides in aqueous solution // *Langmuir.* – 2006. – V.22. – Pp.2039-2044.
10. Асадов З.Г., Саламова Н.В., Рагимов Р.А., Ахмедбекова С.Ф. Получение и свойства аминоксидов на основе триглицеридов говяжьего жира и их фосфатных модификатов // *Вестник Воронежского государственного университета, серия: Химия, Биология, Фармация.* – 2014. – №4. – С.12-17.
11. Трифонова М.Ю., Бондаренко С.В., Тарасевич Ю.И. Исследование бинарных смесей поверхностно-активных веществ различной природы // *Украинский химический журнал.* – 2009. – Т.75, №1. – С.28-32.
12. Гумбатов Г.Г., Дашдиев Р.А. Применение ПАВ для ликвидации аварийных разливов нефти на водной поверхности. – Баку: Элм, 1998. – 210 с.
13. Patent CN107513025A. Synthetic method of coconut diethanol amide / Dai Y. et al // 2017.
14. Gawali I.T., Usmani G.A. Novel non-ionic gemini surfactants from fatty acid and diethanolamine: synthesis, surface-active properties and anticorrosion study // *Chemistry Africa.* – 2020. – V.3. – Pp.75-88.
15. Ahmad I., Patial P., Kaur C., Kaur S. Cationic imidazolium monomeric surfactants: their synthesis and surface active properties // *J. Surfact Deterg.* – 2014. – V.17. – Pp.269-277.
16. Rosen M. J., Kunjappu J. T. Surfactants and Interfacial Phenomena. – New Jersey: Wiley J & Sons, 2012. – 616 p.
4. Kostka J.E., Prakash O., Overholt W.A. et al. [Hydrocarbon-Degrading Bacteria and the Bacterial Community Response in Gulf of Mexico Beach Sands Impacted by the Deepwater Horizon Oil Spill]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2011, vol.77, no.22, pp.7962-7974.
5. Zhu K., Shang Y.-Y., Sun P.-Z. et. al. [Oil spill cleanup from sea water by carbon nanotube sponges]. *Frontiers Materials Science*, 2013, vol.7, no.2, pp.170-176.
6. Asadov Z.H., Rahimov R.A., Salamova N.V. [Synthesis of animal fats ethylolamides, ethylolamide phosphates and their petroleum-collecting and dispersing properties]. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2012, vol.89, pp.505-511.
7. Asadov Z.G., Salamova N.V., Ragimov R.A. *Novyye neftesobirayushchiye i dispergiruyushchiye reagenty dlya ochistki vodnoy poverkhnosti ot tonkikh neftyanykh plenok na osnove etanolaminov, ortofosfornoj kisloty i kastrovogo masla* [New oil-collecting and dispersing reagents for cleaning the water surface from thin oil films based on ethanolamines, orthophosphoric acid and castor oil]. *Izvestiya natsional'noy akademii nauk Gruzii, seriya khimicheskaya* [Proceedings of the Georgian National Academy of Sciences], 2013, vol.39, no.1-2, pp.29-39.
8. Asadov Z.G., Salamova N.V., Akhmedova G.A., Zarbaliyeva I.A. *Polucheniye, fiziko-khimicheskiye kharakteristiki, neftesobirayushchiye i dispergiruyushchiye svoystva oksipropilovykh efirov fraktsii kislot ryb'yego zhira i ikh fosfatov* [Preparation, physico-chemical characteristics, oil-collecting and dispersing properties of hydroxypropyl esters of the fraction of fish oil acids and their phosphates]. *Estestvennyye i tekhnicheskkiye nauki* [Natural and Technical Sciences], 2009, no.3(41), pp.64-68.
9. Sakai T., Kaneko Y., Tsujii K. [Premicellar aggregation of fatty acid N-methylethanolamides in aqueous solution]. *Langmuir*, 2006, vol.22, pp.2039-2044.
10. Asadov Z.G., Salamova N.V., Ragimov R.A., Akhmedbekova S.F. *Polucheniye i svoystva aminoamidov na osnove triglitseridov gov'yazhyego zhira i ikh fosfatnykh modifikatov* [Preparation and properties of aminoamides based on beef fat triglycerides and their phosphate modifications] *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta, seriya: Khimiya, Biologiya, Farmatsiya* [Bulletin of Voronezh State University, series: Chemistry, Biology, Pharmacy], 2014, no.4, pp.12-17.
11. Trifonova M.Yu., Bondarenko S.V., Tarasevich Yu.I. *Issledovaniye binarnykh smesey poverkhnostno-aktivnykh veshchestv razlichnoy prirody* [Study of binary mixtures of surfactants of various natures]. *Ukrainskiy khimicheskii zhurnal* [Ukrainian Chemical Journal], 2009, vol.75, no.1, pp.28-32.
12. Gumbatov G.G., Dashdiyev R.A. *Primeneniye PAV dlya likvidatsii avariynykh razlivov nefti na vodnoy poverkhnosti* [Application of surfactants to eliminate emergency oil spills on the water surface]. Baku, Elm Publ., 1998, 210 p.
13. Dai Y. et al. [Synthetic method of coconut diethanol amide]. Patent China no.CN107513025A, 2017.
14. Gawali I.T., Usmani G.A. [Novel non-ionic gemini surfactants from fatty acid and diethanolamine: synthesis, surface-active properties and anticorrosion study]. *Chemistry Africa*, 2020, vol.3, pp.75-88.
15. Ahmad I., Patial P., Kaur C., Kaur S. [Cationic imidazolium monomeric surfactants: their synthesis and surface active properties]. *J. Surfact Deterg.*, 2014, vol.17, pp.269-277.
16. Rosen M. J., Kunjappu J. T. [Surfactants and Interfacial Phenomena]. New Jersey, Wiley J & Sons Publ., 2012, 616 p.

М. Н. Рахимов (д.т.н., проф.)^а, Ф. Ш. Вильданов (к.т.н, доц.)^б,
С. В. Фаррахов (магистрант), М. М. Якупов (асп.)

АНАЛИЗ ТЕПЛОТВОРНОЙ СПОСОБНОСТИ ВЫСОКООКТАНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
^а кафедра технологии нефти и газа; ^б кафедра нефтехимии и химической технологии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: farhad_ufa@mail.ru

M. N. Rakhimov, F. Sh. Vil'danov, S. V. Farrakhov, M. M. Yakupov

ANALYSIS OF THE HEATING VALUE OF HIGH-OCTANE COMPONENTS OF MOTOR GASOLINES

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: farhad_ufa@mail.ru

Представлены результаты исследования зависимости теплотворной способности высокооктановых компонентов товарных автомобильных бензинов (риформат и изомеризат) от их углеводородного состава. Показано, что в составе риформата преобладают ароматические углеводороды, суммарное содержание которых составляет около 70%. Среди последних преобладают углеводороды C₇, C₈ и C₉ (19.6, 20.6 и 15.3 % соответственно). Суммарное содержание данных углеводородов составляет 81% от общего содержания ароматики в риформате. Изомеризат более, чем на 97%, состоит из парафинов, а суммарное содержание в них парафинов *изо*-строения превышает 80%. Расчетами показано, что теплотворная способность типовой пробы риформата примерно на 7% ниже, чем изомеризата (42.2 и 45.1 кДж/кг соответственно).

Ключевые слова: автомобильные бензины; ароматические углеводороды; высокооктановый компонент; изомеризат; парафины; риформат; теплосодержание; теплотворная способность; углеводородный состав.

На сегодняшний день доля топлив на основе углеводородного сырья в мировом энергобалансе остается доминирующей. Одним из показателей топлив, характеризующим количество тепла, выделяющегося при его полном сгорании, является удельная теплота сгорания, или теплотворная способность. Теплотворная способность как органического топлива, так и составляющих его индивидуальных компонентов, дает представление о том, какое количество тепла можно получить при полном сжигании единицы массы (1 кг) твердого,

The results of a study of the dependence of the calorific value of high-octane components of commercial motor gasoline (reformate and isomerate) on their hydrocarbon composition are presented. It has been shown that aromatic hydrocarbons predominate in the composition of the reformate, the total content of which is about 70%. Among the latter, hydrocarbons C₇, C₈ and C₉ predominate (19.6, 20.6 and 15.3 %, respectively). The total content of these hydrocarbons is 81% of the total aromatic content in the reformate. The isomerate consists of more than 97% paraffins, and the total content of paraffins of iso-structure in them exceeds 80%. Calculations show that the calorific value of a typical sample of reformate is approximately 7% lower than that of isomerize (42.2 and 45.1 kJ/kg, respectively).

Key words: aromatic hydrocarbons; calorific value; heat content; high octane component; hydrocarbon composition; isomerize; motor gasoline; paraffins.

жидкого или единицы объема (1 м³) газообразного топлива. Различают высшую и низшую теплотворную способность топлив¹. В случае оценки теплотворной способности топлив для двигателей внутреннего сгорания пользуются низшей теплотворной способностью. Следует подчеркнуть, что для летательных аппаратов (в том числе беспилотных) при ограниченном объеме топливных баков особую значимость приобретает показатель объемной теплотворной способности и для жидких топлив.

Дата поступления 18.04.23

Применительно к индивидуальным компонентам органических топлив, в термохимии вместо теплоты сгорания используется термин энтальпии сгорания, которую обычно относят к стандартным условиям – температура 298.15 К (25 °С) и давление 101325 Па (760 мм рт. ст.)^{1,2}. Абсолютные значения данного показателя для товарных топлив в различных литературных источниках существенно различаются, и это в первую очередь связано с различиями в их химическом составе. Например, значение энтальпии сгорания для товарных автомобильных бензинов колеблется от 41 до 46 МДж/кг, то есть различие достигает 12.2%. Есть расхождения значений теплотворной способности и для индивидуальных веществ. В табл. 1 представлены значения теплотворной способности некоторых индивидуальных веществ, газообразных и жидких топлив по различным источникам.

Таблица 1

Теплотворная способность индивидуальных веществ и топлив
(в скобках указаны литературные источники)

Вид топлива	Теплотворная способность, МДж/кг
Водород	119.95 [3]; 119.91 [5]; 120 [6]; 10.8*[7]; 10.8*[8]; 10.79*[11]; 10.78* [13]; 119.95 [14]
Природный газ	48.94-50.15 [6]; 34.10-39.00* [9]
Этилен	47.16 [3]; 47.17 [5]; 60.10* [7]; 59.07* [8]; 59.08* [13]; 47.16 [14]
Пропан	46.33[3]; 46.34 [5]; 91.30*[7]; 91.3* [8]; 93.37* [9]; 90.909* [10]; 93.18*[11]; 46.34 [12]; 91.27* [13]; 46.35 [14]; 92.91* [15]
Сжиженный газ	45.20 [3]
n-Гексан	45.10 [3]; 45.11 [5]; 173.17*[11]; 45.10 [12]
Бензол	40.37 [3]; 40.58 [5]; 140* [8]; 155.67*[11]; 40.58 [12]; 40.14 [14]
Бензин	43.3-44.0 [4]; 41-44 [6]; 43.8 [7]; 43.75 [12];
Керосин	43.0 [7]; 42.96 [12];
Дизельное топливо	43.12 [3]; 42.0-43.0 [6]; 42.4 [7]; 42.62 [12]
Мазут (котельное топливо)	40.0-41.3 [7]; 39.06-41.68 [9]; 39.78-40.61 [12]

* – на единицу объема, МДж/м³

Теплотворная способность углеводородов зависит от их химического (элементного) состава. Согласно основным положениям термодинамики, углеводороды, имеющие одинаковую брутто-формулу, но разные структуры строения, имеют различные энтальпии образования, следовательно, должны различаться и теплоты их сгорания. Между тем, во многих источниках теплоты сгорания изомеров представлены одинаковыми значения-

ми, что явно противоречит вышеуказанным принципам. Авторы¹⁶, исследуя влияние различных факторов на массовую теплотворную способность углеводородов, пришли к выводу, что решающим фактором для этого показателя является отношение числа атомов водорода к числу атомов углерода (m/n), а не наличие в молекулах большого количества малых углеродных циклов, разветвлений углеводородной цепочки. Для экспресс-оценки значений массовой теплотворной способности углеводородов авторы предлагают использовать выражение:

$$\Delta cH^{BH}(C_nH_m) = [m_c \cdot \Delta cH^{BH}(C) + m_n \cdot \Delta cH^{BH}(C)], \quad (1)$$

где $\Delta cH^{BH}(C_nH_m)$ – массовая теплота сгорания, МДж/кг; n и m – число атомов углерода и водорода в молекулах;

m_c, m_n – массы соответствующих атомов в 1 кг (г) углеводорода, то есть $m_c + m_n = 1$ кг (1 г);

$\Delta cH^{BH}(C)$ и $\Delta cH^{BH}(C)$ – доли теплот сгорания, приходящиеся на соответствующие атомы.

Согласно¹⁶, погрешность расчетов составляет около 1%.

На наш взгляд, существенное различие значений теплотворной способности товарных топлив в разных литературных источниках вызвано различным компонентным составом товарных топлив. В частности, компонентный состав бензинов зависит от вида сырья (бензиновых фракций), вовлеченного в процесс переработки нефти.

Известно, что товарные автомобильные бензины готовят путем компаундирования высокооктановых бензиновых фракций ряда процессов переработки нефти и таких специальных компонентов, как риформат, бензин каталитического крекинга, алкилат, изомеризат, оксигенаты (метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ), этил-*трет*-бутиловый эфир (ЭТБЭ), этанол) и др.¹⁷. С целью оценки зависимости теплотворной способности товарных автомобильных бензинов от их компонентного состава нами проведены исследования теплотворной способности некоторых высокооктановых компонентов товарных автомобильных бензинов.

Основным высокооктановым компонентом современных автомобильных бензинов для большинства стран является риформат – как правило, продукт химических превращений прямогонных бензиновых фракций. К примеру, в общем балансе автомобильных бензинов США доля риформата составляет порядка 30%, в странах Евросоюза – 40%, а в РФ – 50%¹⁸. Целевым назначением процесса риформинга является повышение октанового числа бензиновых фракций. Если октановое число прямогонных бензиновых фракций обычно

не превышает значения 50–60, то в зависимости от условий проведения процесса октановое число риформата может составить до 90–100 пунктов. Главной причиной повышения октанового числа бензинов при риформинге является превращение основных классов углеводородов (нафтен и парафинов) в ароматические углеводороды.

В процесс риформинга, как правило, вовлекается тяжелая часть бензиновых фракций (85–185 °С), а основным промышленным процессом, позволяющим повысить октановое число легкой части бензинов (фракция НК–85 °С), является процесс изомеризации, в ходе которого основные классы углеводородов превращаются в *изо*-парафины¹⁷.

Очевидно, что на сегодняшний день отсутствует ясная картина, описывающая зависимость теплосодержания моторных топлив от их углеводородного состава, а, значит, не оценены и возможности повышения эффективности их применения с помощью варьирования доли тех или иных компонентов.

Целью настоящей работы стала попытка количественного и качественного анализа влияния наиболее распространенных компонентов автомобильных бензинов на их теплотворную способность.

Материалы и методы исследования

Для проведения исследований на промышленной установке риформинга была отобрана ти-

повая проба стабильного риформата, основные физико-химические свойства, которой представлены в табл. 2.

Таблица 2
Основные физико-химические свойства пробы стабильного риформата

Показатель	Значение
Октановое число по исследовательскому методу	96.7
Октановое число по моторному методу	85.5
Фракционный состав, °С:	
температура начала кипения	36
перегоняется при температуре:	
10%об. бензина	88
50%об. бензина	118
90%об. бензина	156
98%об. бензина	171
температура конца кипения	188
Плотность при 15 °С, кг/м ³	804
Плотность при 20 °С, кг/м ³	802
Давление насыщенных паров, кПа	23.6

Углеводородный состав риформата определялся на хроматографе Shimadzu GC 2010 Plus с капиллярной колонкой (табл. 3).

Основные физико-химические свойства типовой пробы изомеризата, отобранной на промышленной установке изомеризации пентан-гексановой фракции, представлены в табл. 4.

Углеводородный состав стабильного изомеризата был определен методом газожидкостной хроматографии на аппарате Хроматэк-Кристалл 5000 (табл. 5).

Углеводородный состав пробы стабильного риформата

Число атомов углерода	Парафины, % мас.	Олефины, % мас.	Нафтены, % мас.	Ароматика, % мас.	Сумма
C ₄	0.1494	0.0022			0.1516
C ₅	2.6425	0.0569	0.0598		2.7592
C ₆	6.4901	0.1341	0.8561	7.4546	14.9349
C ₇	12.5297	0.3772	0.4129	19.6091	32.9289
C ₈	4.8609	0.0732	0.6538	20.6292	26.2171
C ₉	1.2583	0.0170	0.1048	15.3838	16.7639
C ₁₀	0.2412	0.0037	0.0969	4.9447	5.2865
C ₁₁	0.0341	0.000	0.2221	0.4738	0.7300
C ₁₂	0.0368	0.000	0.0000	0.1895	0.2263
C ₁₃	0.0000	0.0010	0.0000	0.0004	0.0014
Сумма	28.2432	0.6652	2.4065	68.6851	100.0000

Основные физико-химические свойства пробы изомеризата

Показатель	Значение
Октановое число по исследовательскому методу	96.7
Октановое число по моторному методу	86.3
Фракционный состав, °С:	
температура начала кипения	36
температура конца кипения	64
Плотность при 15 °С, кг/м ³	647
Плотность при 20 °С, кг/м ³	802
Давление насыщенных паров, кПа	95.9

Таблица 5
Углеводородный состав изомеризата

Углеводород	Содержание, % мас.
<i>i</i> C ₄ (изобутан)	0.74
<i>n</i> C ₄ (<i>n</i> -Бутан)	0.60
<i>i</i> C ₅ (изопентан)	32.48
<i>n</i> C ₅ (<i>n</i> -Пентан)	15.54
2,2 ДМБ (2,2-Диметилбутан)	36.32
ЦП (Циклопентан)	2.35
2,3 ДМБ (2,3-Диметилбутан)	4.09
2 МП (2-Метилпентан)	6.33
3 МП (3-Метилпентан)	1.38
<i>n</i> C ₆ (<i>n</i> -Гексан)	0.15
МЦП (Метилциклопентан)	0.02
Сумма	100

Результаты и их обсуждение

Как следует из табл. 3, в риформате преобладают ароматические углеводороды, суммарное их содержание составляет 68.6851%. Среди последних преобладают углеводороды с числом атомов углерода C₈, далее C₇ и C₉ (20.6292, 19.6091, 15.3838 % соответственно). Суммарное содержание данных углеводородов составляет 81% от об-

щего содержания ароматики в риформате. В свою очередь, детальный анализ хроматограмм показывает, что ароматические углеводороды C₈ представлены в основном 1,3-диметилбензолом (8.87%), 1,2-диметилбензолом (5.01%), 1,4-диметилбензолом (3.69%) и этилбензолом (3.19%). Ароматические углеводороды C₉ представлены в основном: 1,2,4-триметилбензолом (5.6%), 1,3-метилэтилбензолом (3.12%), 1,4-метилэтилбензолом (1.41%), 1,3,5-триметилбензолом (1.40%), 1,2,3-триметилбензолом (1.27%) и 1,2-метилэтилбензолом (1.23%).

Из табл. 5, следует, что, в отличие от риформата, изомеризат практически полностью состоит из парафинов. Суммарное содержание парафинов в изомеризате составляет более 97%, в т.ч. содержание парафинов *изо*-строения превышает 80%.

В дальнейшем с целью определения теплосодержания риформата и изомеризата по формуле (1) были рассчитаны значения теплотворной способности каждого компонента и их теплосодержания в смеси. Полученные результаты для риформата приведены в табл. 6, для изомеризата –

Таблица 6

Содержание, теплотворная способность и теплосодержание компонентов риформата

Компонент	Содержание, % мас.	Теплотворная способность, МДж/кг	Количество тепла в смеси, МДж·10 ²
Парафины			
C ₄ H ₁₀	0.1494	45.96	6.86
C ₅ H ₁₂	2.6425	45.23	119.52
C ₆ H ₁₄	6.4901	45.03	292.25
C ₇ H ₁₆	12.5297	44.87	562.21
C ₈ H ₁₈	4.8609	44.76	217.91
C ₉ H ₂₀	1.2583	44.65	56.18
C ₁₀ H ₂₂	0.2412	44.60	10.76
C ₁₁ H ₂₄	0.0341	44.24	1.51
C ₁₂ H ₂₆	0.0368	44.12	1.62
Олефины			
C ₄ H ₈	0.0022	43.67	0.10
C ₅ H ₁₀	0.0569	43.67	2.49
C ₆ H ₁₀	0.1341	43.67	5.86
C ₇ H ₁₄	0.3772	43.67	16.47
C ₈ H ₁₆	0.0732	43.67	3.20
C ₉ H ₁₈	0.0170	43.67	0.74
C ₁₀ H ₂₀	0.0037	43.67	0.16
Нафты			
C ₅ H ₁₀	0.0598	43.67	2.61
C ₆ H ₁₂	0.8561	43.67	63.07
C ₇ H ₁₄	0.4129	43.67	18.03
C ₈ H ₁₆	0.6538	43.67	28.55
C ₉ H ₁₈	0.1048	43.67	4.58
C ₁₀ H ₂₀	0.0969	43.67	4.23
C ₁₁ H ₂₂	0.2221	43.67	9.60
Ароматика			
C ₆ H ₆	7.4558	40.23	299.95
C ₇ H ₈	19.6091	40.77	799.46
C ₈ H ₁₀	20.6292	41.20	849.92
C ₉ H ₁₂	15.3838	41.45	637.66
C ₁₀ H ₁₄	4.9447	41.71	206.24
C ₁₁ H ₁₆	0.4738	41.86	19.83
C ₁₂ H ₁₈	0.1895	42.01	7.96
C ₁₃ H ₂₀	0.0004	42.27	0.02
Сумма	100		4223.59

Содержание, теплотворная способность и теплосодержание компонентов изомеризата

Компонент	Содержание, % мас.	Теплотворная способность, МДж/кг	Количество тепла в смеси, МДж·10 ⁻²
*Парафины			
C ₄ H ₁₀	1.34	45.96	61.59
C ₅ H ₁₂	48.02	45.23	2171.96
C ₆ H ₁₄	48.27	45.03	2173.60
Нафтенy			
C ₅ H ₁₀	2.35	43.67	102.63
C ₆ H ₁₂	0.02	43.67	0.87
Сумма	100		4510.65

* – парафины с одинаковым числом атомов в молекуле объединены в одну строку

в табл. 7. В таблицах также представлено процентное содержание углеводородов в исследуемых компонентах бензина.

Как следует из табл. 6 и 7, теплотворная способность риформата на 6.8% ниже аналогичного показателя изомеризата. Очевидно, что относительно низкое значение теплотворной способности риформата связано с высоким содержанием в нем ароматики, а высокая теплотворная способность изомеризата – с высоким содержанием парафинов. В соответствии с современными экологическими стандартами на автомобильные бензины¹⁷, суммарное содержание в них ароматических углеводородов не должно превышать 35%. Между

тем, и по теплотворной способности риформат нельзя отнести к предпочтительным компонентам товарных бензинов.

Таким образом, анализ теплотворной способности высокооктановых компонентов товарных автомобильных бензинов, таких как риформат и изомеризат, показывает, что исследованные компоненты отличаются по данному показателю примерно на 7%, и, следовательно, содержание риформата как основного источника ароматических углеводородов в товарных бензинах нежелательно не только с точки зрения экологических требований, но и по теплотворной способности топлива.

Литература

1. Карапет'янц М.Х. Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975. – 584 с.
2. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. – М.: Химия, 1978. – 624 с.
3. ГОСТ 31369-2008 (ИСО 6976:1995) Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава. – М.: Стандартинформ, 2009. – С.31-53.
4. Литманович А.А., Новоселова Е.В., Остаева Г.Ю., Паписов И.М., Полякова Е.В. Расчет теплотворной способности топлива. – М.: МАДИ, 2014. – С.7.
5. ГОСТ Р МЭК 62282-3-200-2014. Технологии топливных элементов. Часть 3-200. Стационарные энергоустановки на топливных элементах. Методы испытаний для определения рабочих характеристик. – М.: Стандартинформ, 2015. – С.61, 62.
6. Коломиец П.В. Топливо. – Тольятти: ТГУ, 2011. – 78 с.
7. Белоусов В.Н., Смородин С.Н., Цимбал В.Д. Топливо и процессы горения в теплоэнергетических установках. – СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2020. Ч.1. – 148 с.
8. Гришко Б.М., Трубаев П.А. Практикум по расчету горения топлива. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2020. С.12.
9. Назаренко М.Ю., Салтыкова С.Н. Сырьевые материалы в технологии неорганических веществ. – СПб.: Изд-во Санкт-Петербургский горный университет, 2020. – С. 30, 31, 101.

References

1. Karapet'yants M.Kh. *Khimicheskaya termodinamika* [Chemical thermodynamics]. Moscow, Khimiya Publ., 1975, 584 p.
2. Kireyev V.A. *Kratkiy kurs fizicheskoy khimii* [A short course in physical chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1978, 624 p.
3. GOST 31369-2008 (ISO 6976:1995) *Vychisleniye teploty sgoraniya, plotnosti, otnositel'noy plotnosti i chisla Vobbe na osnove komponentnogo sostava* [Calculation of heat of combustion, density, relative density and Wobbe number based on the component composition]. Moscow, Standartinform Publ., 2009, pp.31-53.
4. Litmanovich A.A., Novoselova E.V., Ostayeva G.Yu., Papisov I.M., Polyakova E.V. *Raschet teplotvornoy sposobnosti topliva* [Calculation of the calorific value of fuel]. Moscow, MADI Publ., 2014, p.7.
5. GOST R MEK 62282-3-200-2014. *Tekhnologii toplivnykh elementov. Chast' 3-200. Statsionarnyye energoustanovki na toplivnykh elementakh. Metody ispytaniy dlya opredeleniya rabochikh kharakteristik* [Fuel cell technologies. Part 3-200. Stationary fuel cell power plants. Test methods for determining performance characteristics]. Moscow, Standartinform Publ., 2015, pp.61, 62.
6. Kolomiyets P.V. *Toplivo* [Fuel]. Tol'yatti, TSU Publ., 2011, 78 p.
7. Belousov V.N., Smorodin S.N., Tsimbal V.D. *Toplivo i protsessy goreniya v teploenergeticheskikh ustanovkakh* [Fuel and combustion processes in thermal power

10. Кафиатуллин Р.А., Сагадеев Е.В., Сагадеев В.В., Сагадеев В.И. Расчет теплоты сгорания углеводородов ряда метана, входящих в энергетические топлива // Архитектурно-строительная экология и санитарная техника. – 2003. – №1. – С.100-101.
11. ГОСТ 22667-82. Газы природные горючие. Расчетный метод определения теплоты сгорания, относительной плотности и числа Воббе. – М.: Стандартинформ, 2006. – 60 с.
12. Карауш С.А. Расчет параметров процессов горения. – Томск: Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2015. – С. 108,117,118.
13. Роддатис К.Ф., Полтарецкий А.Н. Справочник по котельным установкам малой производительности. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 488 с.
14. Земский Г.Т., Простов Е.Н., Зуйков В.А., Ильичев А.В. Теплота сгорания углеводородов состава $C_xH_yO_z$ // Пожарная безопасность. – 2005. – №1. – С.55-93.0
15. Рыбаков Б.А., Буров В.Д., Рыбаков Д.Б. Трушин К.С. Турбины и дизели // Аналитика, обзоры. – 2008. – №3-4. – С.2-8.
16. Кабо Г.Я., Кабо Л.А., Карпушенкова Л.С., Блохин А.В. Энергоемкость углеводородов в жидком и твердом состояниях. Тонкие химические технологии. – 2021. – Т.16, №4. – С.273-286.
17. Капустин В.М. Технология производства автомобильных бензинов. – М.: Химия, 2015. – 256 с.
18. Рахимов М.Н., Лунева М.Э. Компонентный состав высокооктановых автомобильных бензинов // Сетевое издание «Нефтегазовое дело». – 2022. – №4. – С.171-192.
- plants]. St. Petersburg, VShTE SPbGUPTD Publ., 2020, Part 1, 148 p.
8. Grishko B.M., Trubayev P.A. *Praktikum po raschetu goreniya topliva* [Workshop on calculating fuel combustion]. Belgorod, BSTU Publ., 2020, p.12.
9. Nazarenko M.Yu., Saltykova S.N. *Syr'yevyye materialy v tekhnologii neorganicheskikh veshchestv* [Raw materials in the technology of inorganic substances]. St. Petersburg, St. Petersburg Mining University Publishing House, 2020, pp.30, 31, 101.
10. Kafiatullin R.A., Sagadeyev T.V., Sagadeyev V.V., Sagadeyev V.I. *Raschet teploty sgoraniya uglevodorodov ryada metana, vkhodyashchikh v energeticheskiye topliva* [Calculation of the heat of combustion of methane hydrocarbons included in energy fuels]. *Arkhitekturno-stroitel'naya ekologiya i sanitarnaya tekhnika* [Architectural and Construction Ecology and Sanitary Engineering], 2003, no.1, pp.100-101.
11. *GOST 22667-82. Gazy prirodnyye goryuchiye. Raschetnyy metod opredeleniya teploty sgoraniya, otnositel'noy plotnosti i chisla Vobbe* [Natural gases are flammable. Calculation method for determining the heat of combustion, relative density and Wobbe number]. Moscow, Standartinform Publ., 2006, 60 p.
12. Karaush S.A. *Raschet parametrov protsessov goreniya* [Calculation of parameters of combustion processes]. Tomsk, Tomsk State Architectural and Construction University Publ., 2015, pp.108,117,118.
13. Roddatis K.F., Poltaretskiy A.N. *Spravochnik po kotel'nykh ustanovkam maloy proizvoditel'nosti* [Handbook on low-capacity boiler plants]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1989, 488 p.
14. Zemskiy G.T., Prostov Ye.N., Zuykov V.A., Il'ichev A.V. *Teplota sgoraniya uglevodorodov sostava $C_xH_yO_z$* [Heat of combustion of hydrocarbons with the composition $C_xH_yO_z$]. *Pozharnaya bezopasnost'* [Fire Safety], 2005, no.1, pp.55-93.
15. Rybakov B.A., Burov V.D., Rybakov D.B. Trushin K.S. *Turbiny i dizeli* [Turbines and diesel engines]. *Analitika, obzory* [Analytics, reviews], 2008, no.3-4, pp.2-8.
16. Kabo G.Ya., Kabo L.A., Karpushenkova L.S., Blokhin A.V. *Energoyemkost' uglevodorodov v zhidkom i tverdom sostoyaniyakh* [Energy intensity of hydrocarbons in liquid and solid states]. *Tonkiye khimicheskiye tekhnologii* [Fine chemical technologies], 2021, vol.16, no.4, pp.273-286.
17. Kapustin V.M. *Tekhnologiya proizvodstva avtomobil'nykh benzinov* [Technology for the production of motor gasoline]. Moscow, Khimiya Publ., 2015, 256 p.
18. Rakhimov M.N., Luneva M.E. *Komponentnyy sostav vysokooktanovykh avtomobil'nykh benzinov* [Component composition of high-octane motor gasoline]. *Setevoye izdaniye «Neftegazovoye delo»* [Oil and Gas Business], 2022, no.4, pp.171-192.

Т. О. Масленникова (магистрант), А. Ф. Кагарманова (магистрант),
А. Ш. Фазылов (инж.), В. П. Запорин (к.т.н., доц.)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ВОВЛЕЧЕНИЯ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА В СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НЕФТЯНЫХ СПЕКАЮЩИХ ДОБАВОК НА УСТАНОВКАХ ВИСБРЕКИНГА

Уфимский государственный нефтяной технический университет, кафедра технологии нефти и газа
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: t.o.maslennikova@yandex.ru

T. O. Maslennikova, A. F. Kagarmanova, A. Sh. Fazylov, V. P. Zaporin

STUDY OF THE POSSIBILITY OF INVOLVING HEAVY PYROLYSIS RESIN IN THE RAW MATERIAL FOR OBTAINING PETROLEUM SINTERING ADDITIVES AT WISEBRAKING PLANTS

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: t.o.maslennikova@yandex.ru

Рассмотрена возможность производства нефтяных спекающих добавок (НСД) к угольным шихтам из тяжелых нефтяных остатков. В качестве сырья использован остаток висбрекинга гудрона, который подвергался вакуумной перегонке на лабораторной установке AutoMaxx 9400 и в смеси с тяжелой смолой пиролиза (ТСП) при различном соотношении. Определены физико-химические свойства полученного пека: температура размягчения, коксующесть, спекающая способность, выход летучих веществ, плотность, содержание общей серы, пенетрация. Проведен анализ способов получения спекающих добавок: увеличение глубины вакуумной перегонки, ужесточение режима и вакуумирование в смеси с ТСП. Сделаны выводы о возможности производства спекающей добавки предложенным способом.

Ключевые слова: вакуумная перегонка; висбрекинг; коксование; коксохимия; нефтяная спекающая добавка; нефтепереработка; спекание угля; тяжелая смола пиролиза; тяжелые нефтяные остатки; угольная шихта.

Коксохимическая промышленность – важнейшая отрасль отечественного производства, обеспечивающая сырьем (кокс, пек) черную и цветную металлургию. При производстве доменного кокса в угольных шихтах основным компонентом являются коксовые (К) и жирные (Ж) марки углей, которые обеспечивают хорошие вы-

The article deals with the problem of production of oil sintering additives (OSA) to coal batches from heavy oil residues. The residue of tar visbreaking was taken as a raw material for research. The visbreaking residue was subjected to vacuum distillation on an AutoMaxx 9400 laboratory unit alone and mixed with heavy pyrolysis tar (HPT) at various ratios. The physicochemical properties of the resulting pitch, namely the softening point, coking capacity, sintering ability, volatile matter, density, total sulfur content, penetration, have been determined. The analysis of methods for obtaining sintering additives was carried out: increasing the depth of vacuum distillation, tightening of the regime and evacuation in a mixture with HPT. Conclusions are drawn about the possibility of producing a sintering additive by the proposed method.

Key words: coal charge; coal sintering; coke chemistry; coking; heavy oil residues; heavy resin pyrolysis; oil refining; petroleum sintering agent; vacuum distillation; visbreaking.

ходные характеристики получаемого продукта, отвечающие современным требованиям, и спекаемость шихты. Однако ввиду ограниченных ресурсов высококачественных углей¹⁻³ давно наблюдается дефицит такого вида сырья. По этой причине в угольные шихты вводят различные углеродные добавки, в том числе нефтяного происхождения взамен различных марок углей. Для оптимизации состава угольной шихты и улучшения качествен-

Дата поступления 20.01.23

ных характеристик получаемого доменного кокса взамен углей марки Ж вводят углеродную добавку НСД^{1,3}. Она характеризуется высоким содержанием конденсированных ароматических структур, за счет чего при коксовании образуется мезофаза, связывающая частицы угля между собой^{4,5}. НСД характеризуется также донорно-водородными свойствами, выступая донором водорода при термодеструкции, в результате образуется большое количество жидких нелетучих продуктов, необходимых для спекания угольной шихты с образованием прочного и качественного металлургического кокса^{6,7}.

Исследования по использованию нефтяных остатков в коксохимической промышленности в качестве компонентов угольных шихт при производстве металлургического кокса известны с 1970-х гг. Так, в работах^{8–11} показана эффективность использования коксовой мелочи в роли отоппающей добавки, нефтяного кокса в роли коксующей добавки^{12–14}, нефтяных спекающих добавок взамен жирных и коксующих марок углей^{15–19} с сохранением или улучшением качества металлургического кокса. При производстве добавок к угольным шихтам возникает ряд сложностей, но это направление утилизации тяжелых нефтяных остатков остается перспективным, обладая большим потенциалом для изучения и разработок.

Наибольшим потенциалом для промышленного производства НСД обладают следующие нефтепродукты: остатки крекинга, тяжелая смола пиролиза (ТСП) и асфальт деасфальтизации гудрона после его термообработки²⁰.

ТСП является высокоароматизированной, малосернистой и после вакуумной перегонки обладает высокой температурой размягчения. В системе вакуумный остаток висбрекинга–ТСП смола выступает в роли сильного растворителя, что влечет за собой изменение размеров сложных структурных компонентов дисперсной системы, и, в зависимости от нужной концентрации растворителя, повышает межмолекулярное взаимодействие, ускоряет процессы термополиконденсации и полимеризации. Молекулы смолы пиролиза, которые обладают ненасыщенными связями и склонны к реакциям уплотнения, активно внедряются в

молекулы остатка висбрекинга, что сопровождается уменьшением сольватных слоев сложных структурных единиц²¹.

В настоящее время количество котельного топлива на заводах уменьшается, так как его производство снижает глубину переработки нефти. Поэтому поиск и исследование альтернативных возможностей использования остатка висбрекинга в промышленности вызывает интерес. Ввиду того, что остаток наиболее близок к мезогенной части углей (высокое содержание смолисто-асфальтеновой части), он потенциально является хорошим сырьем для производства НСД, как и смола, побочно выделяющая при пиролизе. В настоящей работе решается задача получения НСД «симбиозом» этих двух продуктов, что дает благоприятный прогноз по их синергетическому действию. Утилизация остатков нефтепереработки таким способом положительно сказывается на экологии за счет снижения вредных выбросов, решает проблему дефицита отдельных марок углей и позволяет получать готовый товарный продукт на установке висбрекинга.

С целью изучения влияния ТСП на получение спекающей добавки с необходимыми характеристиками при смешении с вакуумным остатком висбрекинга был проведен ряд экспериментов, включающий вакуумную перегонку исходного сырья, в том числе и в смеси с ТСП, и определение показателей качества продукта.

Материалы и методы исследования

Все исследования проводились на базе Уфимского государственного нефтяного технического университета. Для анализа качества получаемых продуктов нами применялись стандартные методики: спекающая способность по методу Рога; выход летучих веществ, коксуемость по методу Конрадсона, температура размягчения по методу «кольцо и шар» и пенетрация.

В качестве исходного сырья для получения НСД взят вакуумный остаток висбрекинга (ВОВ) из одной партии с ПАО-АНК «Башнефть-Новый», полученный из гудрона, физико-химические свойства которого представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства исходного вакуумного остатка висбрекинга

Показатель	Метод испытания	Значение
Спекающая способность по методу Рога (1:5), ед.	ГОСТ 9318-79	66.40
Коксуемость, % мас.	ГОСТ 19932-99	29.00
Выход летучих веществ, % мас.	ГОСТ 9921-73	76.56
Плотность, г/см ³	ГОСТ 3900-85	1.08
Содержание серы, % мас.	ГОСТ 1437-75	3.47
Температура размягчения, КиШ, °С	ГОСТ 11506-73	62.30
Пенетрация, ед. на 0.1 мм при 50 °С	ГОСТ 32154-2013	15

Физико-химические свойства спекающих добавок, полученных в ходе исследований

Показатели НСД	Характеристика НСД					
	Исходное сырье	ВОВ	ВОВ-1*	5% ТСП	10% ТСП	15% ТСП
СС, % мас.						
1:5	66.4	74.4	89.6	80.8	81.0	81.2
1:7	-	42.4	71.9	57.2	57.6	58.2
Коксуемость, % мас.	29.0	38.1	44.9	43.0	43.0	43.3
Выход летучих веществ, % мас.	76.6	70.8	70.5	70.2	71.6	69.8
Содержание серы, % мас.	3.47	3.62	4.21	3.77	3.79	3.70
Пенетрация, 1-0.1 мм при 50 °С	15.0	5.0	5.0	3.0	3.0	3.0
T _{киш} , °С	62.0	101.0	108.0	104.0	108.0	106.0
Выход, % мас.	-	78.8	-	73.7	71.4	69.2

* Продукт получен при более жестких условиях процесса висбрекинга

Дистилляция остаточного сырья проводилась в соответствии с ASTM D5236 в вакууме²² на лабораторной установке AutoMaxx 9400.

Результаты и обсуждение

Исходное сырье (остаток висбрекинга) подвергалось дополнительной глубоковакуумной перегонке при остаточном давлении 0.5 мм рт. ст. до температуры начала кипения 540 °С. При этих режимных параметрах работы вакуумной колонны к исходному сырью добавляли ТСП в соотношении 5, 10 и 15 % мас. Результаты лабораторного анализа полученных остатков в представленной работе отражены в табл. 2.

Из приведенных данных видно, что с добавлением ТСП к исходному сырью увеличивается температура размягчения, спекающая способность и коксуемость, снижается выход летучих веществ и пенетрация.

Утяжеление исходного сырья при увеличении глубины вакуумной перегонки улучшает необходимые свойства спекающей добавки за счет увеличения доли смол, асфальтенов и карбоидов. Следует принимать во внимание сложность и энергоемкость глубоковакуумной перегонки, что усложняет реализацию технологии в промышленных масштабах.

Улучшение качества НСД может быть достигнуто за счет ужесточения технологического режима на установке висбрекинга. Полученная таким способом добавка получается несколько лучшего качества, но более жесткие условия эксплуатации установки предопределяют преждевременное закоксовывание технологического оборудования, что сокращает его межремонтный пробег.

При добавлении смолы пиролиза к остатку висбрекинга образец после вакуумной перегонки получается в твердом виде, показатели пенетрации при всех соотношениях отвечают необходимому уровню, что обеспечивает предотвращение слеживаемости при транспортировке и хранении.

Консистенция добавок характеризуется температурой размягчения выше 100 °С, что подтверждает результаты пенетрации.

Оценка спекающей способности образцов показала высокие результаты и обеспечивает возможность их применения в качестве компонентов угольных шихт в доменном производстве кокса. Исходный пек, полученный при стандартном режиме висбрекинга, обладает низкой спекаемостью. Наилучшим результатом обладает пек с содержанием 10% мас. пиролизной смолы. Анализ продуктов, полученных при другом соотношении ТСП, показал незначительно отличающиеся сопоставимые результаты.

Выход летучих веществ снизился и достиг верхнего предела, отвечающего нормам качества. Увеличение коксуемости благоприятно влияет на выход кокса. Все показатели отвечают требованиям, разработанным ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ»²³.

Принимая во внимание одинаковую продолжительность вакуумной перегонки как индивидуального исходного сырья, так и в смеси с ТСП, и относительно небольшую разницу в спекающей способности глубоковакуумных остатков, можно сделать вывод о нецелесообразности в предварительной глубоковакуумной перегонке остатка висбрекинга.

Таким образом, добавление тяжелой смолы пиролиза к остатку висбрекинга дает положительный результат при получении спекающих добавок, полученный остаток соответствует установленным нормам качества для НСД. Наиболее оптимальным количеством добавки ТСП является 10% мас., так как при дальнейшем его увеличении до 15% мас. не наблюдается значительных изменений анализируемых физико-химических свойств.

При сравнении спекающих добавок, полученных различными способами, показано, что более выгодным процессом их производства является вовлечение к остаткам крекинга тяжелой смолы пиролиза.

Литература

1. Григоров А.Б., Зеленский О.И. Спекающие органические добавки в шихту для коксования // Кокс и химия. – 2013. – №7. – С.27-32.
2. Хайрудинов И.Р., Садыков Р.Х., Галеев Р.Г. Применение нефтяной спекающей добавки в производстве кокса // Кокс и химия. – 1988. – №9. – С.11-12.
3. Васильев Ю.С., Дроздник И.Д., Юрина Л.В. Применение нефтяных спекающих добавок в шихтах коксования // Кокс и химия. – 1989. – №12. – С.4-6.
4. Ольферт А.И., Сухов Е.А. Спекание углей в присутствии мезогенных углеводородных веществ // Кокс и химия. – 1987. – №9. – С.6-13.
5. Ольферт А.И., Фасенко К.А., Америк Ю.Б. Мезогенные нефтяные продукты в качестве спекающего компонента угольных композиций // Кокс и химия. – 1986. – №3. – С.7-12.
6. Ольферт А.И., Сухов Е.А. Спекание углей в присутствии мезогенных углеводородных веществ // Кокс и химия. – 1987. – №9. – С.6-13.
7. Ольферт А.И., Фасенко К.А., Америк Ю.Б. Мезогенные нефтяные продукты в качестве спекающего компонента угольных композиций // Кокс и химия. – 1986. – №3. – С.7-12.
8. Унтербергер О.Г., Кошкарров В.Я., Страхов В.М. Получение литейного кокса из шихты с участием нефтекоксовой мелочи // Кокс и химия. – 1988. – №12. – С. 13-17.
9. Кошкаророва М.Е., Данильян П. Г., Кошкарров В.Я. Высокосернистый нефтяной кокс как отошающий компонент угольной шихты // Кокс и химия. – 1981. – №9. – С. 24-26.
10. Кошкарров В.Я., Вдовиченко Н.С., Кошкаророва М.Е. Использование нефтекоксовой мелочи в шихте для коксования // Кокс и химия. – 1982. – №3. – С.25-26.
11. Вдовиченко Н.С., Кошкарров В.Я., Кошкаророва М.Е. Исследование особенностей процесса коксования углей с нефтяным коксом // Кокс и химия. – 1982. – №8. – С.14-17.
12. Глянченко В.Д., Страхов В.М. Специальные виды кокса и заменители кокса для недоменных производств // Кокс и химия. – 2003. – №5. – С.18-23.
13. Улановский, М.Л. О свойствах кокса из смеси слабоспекающихся углей с пеком / М.Л. Улановский, Ю.В. Дьяченко // Кокс и химия. – 1993. – №2. – С.25-28.
14. Триска А., Шуберт К. Металлургический кокс из шихт с участием нефтяного кокса и его поведение в доменных печах // Кокс и химия. – 1967. – №9. – С.52.
15. Хайрудинов И.Р., Галеев Р.Г., Садыков Р.Х. Промышленные испытания нефтяных спекающих добавок из тяжелых остатков сернистых нефтей // Кокс и химия. – 1989. – №10. – С.20-22.
16. Ольферт А.И., Фасенко К. А., Америк Ю. Б. Мезогенные нефтяные продукты в качестве спекающего компонента угольных композиций // Кокс и химия. – 1986. – №3. – С.7-12.
17. Ольферт А.И., Сухов Е.А. Спекание углей в присутствии мезогенных углеводородных веществ // Кокс и химия. – 1987. – №9. – С.6-13.
18. Хайрудинов И.Р., Садыков Р.Х., Галеев Р.Г. Применение нефтяной спекающей добавки в производстве кокса // Кокс и химия. – 1988. – №9. – С.11-12.

References

1. Grigorov A.B., Zelenskii O.I. [Organic clinkering additives in coking batch: a review]. *Coke and Chemistry*, 2013, vol.56, no.7, pp.248-252.
2. Khayrudinov I.R., Sadykov R.Kh., Galeev R.G. *Primenenie neftyanoy spekayushchey dobavki v proizvodstve koksa* [Application of petroleum sintering agent in coke production]. *Koks i khimiya* [Coke and chemistry], 1988, no. 9, pp.11-12.
3. Vasil'ev Yu.S., Drozdник I.D., Yurina L.V. *Primenenie neftyanykh spekayushchikh dobavok v shikhtakh koksovaniya* [Application of petroleum sintering additives in coking charges]. *Koks i khimiya* [Coke and chemistry], 1989, no.12, pp.4-6.
4. Ol'fert A.I., Sukhov E.A. *Spekanie ugley v prisutstvie mezogennykh uglevodorodnykh veshchestv* [Sintering of coals in the presence of mesogenic hydrocarbon substances]. *Koks i khimiya* [Coke and chemistry], 1987, no.9, pp.6-13.
5. Ol'fert A.I., Fassenko K.A., Amerik Yu.B. *Mezogennyye neftyanye produkty v kachestve spekayushchego komponenta ugol'nykh kompozitsiy* [Mesogenic oil products as a sintering component of coal compositions]. *Koks i khimiya* [Coke and chemistry], 1986, no.3, pp.7-12.
6. Ol'fert A.I., Sukhov E.A. *Spekanie ugley v prisutstvie mezogennykh uglevodorodnykh veshchestv* [Sintering of coals in the presence of mesogenic hydrocarbon substances]. *Koks i khimiya* [Coke and chemistry], 1987, no.9, pp.6-13.
7. Ol'fert A.I., Fassenko K.A., Amerik Yu.B. *Mezogennyye neftyanye produkty v kachestve spekayushchego komponenta ugol'nykh kompozitsiy* [Mesogenic oil products as a sintering component of coal compositions]. *Koks i khimiya* [Coke and chemistry], 1986, no.3, pp.7-12.
8. Unterberger O.G., Koshkarov V.Ya., Strakhov V.M. *Poluchenie liteynogo koksa iz shikhty s uchastiem neftekoksovoy melochi* [Obtaining foundry coke from a charge with the participation of petrocake fines]. *Koks i khimiya* [Coke and chemistry], 1988, no.12, pp.13-17.
9. Koshkarova M.E., Danil'yan P. G., Koshkarov V.Ya. *Vysokosernistyi neftyanoy koks kak otoshchayushchiy komponent ugol'noy shikhty* [High-sulfur petroleum coke as a lean component of a coal charge]. *Koks i khimiya* [Coke and chemistry], 1981, no.9, pp.24-26.
10. Koshkarov V.Ya., Vdovichenko N.S., Koshkarova M.E. *Ispol'zovanie neftekoksovoy melochi v shikhte dlya koksovaniya* [Use of petrocake fines in coking charge]. *Koks i khimiya* [Coke and chemistry], 1982, no.3, pp.25-26.
11. Vdovichenko N.S., Koshkarov V.Ya., Koshkarova M.E. *Issledovanie osobennostey protsessa koksovaniya ugley s neftyanym koksom* [Study of the features of the process of coking coal with petroleum coke]. *Koks i khimiya* [Coke and chemistry], 1982, no.8, pp.14-17.
12. Glyanchenko V.D., Strakhov V.M. *Spetsial'nye vidy koksa i zameniteli koksa dlya nedomennykh proizvodstv* [Special types of coke and coke substitute for bewildered industries (review)]. *Koks i khimiya* [Coke and chemistry], 2003, no.5, pp.18-23.
13. Ulanovskiy M.L., D'yachenko Yu.V. *O svoystvakh koksa iz smesi slabospekayushchikhsya ugley s pekom* [On the properties of coke from a mixture of weak coals with pitch]. *Koks i khimiya* [Coke and chemistry], 1993, no.2, pp.25-28.

19. Ольферт А.И., Нешин Ю.И., Еник Г.И. Промышленное коксование угольной шихты пониженной спекаемости с нефтяной спекающей добавкой НСД-2 // Кокс и химия.– 1990.– №10.– С.10-12.
20. Валинуров, Р.Р., Фазылов А.Ш. Нефтяные добавки в угольные шихты // LXIX International correspondence scientific and practical conference.– Лондон, 2021.– С.21-24.
21. Долматов, Л.В. Нефтяные связующие и спекающие материалы для производства коксобрикетного топлива // Кокс и химия.– 1989.– №6.– С.29-31.
22. ASTM D5236 Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Potstill Method).
23. Хайрудинов И.Р. Производство нефтяной спекающей добавки – новое направление глубокой переработки сернистых нефтяных остатков // Сб. тр. БашНИИ НП.– Уфа: БашНИИ НП, 1988.– С.116-123.
14. Triska A., Shubert K. *Metallurgicheskiy koks iz shikht s uchastiem nefryanogo koksa i ego povedenie v domennykh pechakh* [Metallurgical coke from charges with the participation of petroleum coke and its behavior in blast furnaces]. *Koks i khimiya* [Coke and chemistry], 1967, no.9, pp.52.
15. Khayrudinov I.R., Galeev R.G., Sadykov R.Kh. *Proyshlennye ispytaniya neftyanykh spekayushchikh dobavok iz tyazhelykh ostatkov sernistykh neftey* [Industrial tests of petroleum sintering additives from heavy residues of sour oils]. *Koks i khimiya* [Coke and chemistry], 1989, no.10, pp.20-22.
16. Ol'fert A.I., Fassenko K. A., Amerik Yu. B. *Mezogenyye neftyanye produkty v kachestve spekayushchego komponenta ugol'nykh kompozitsiy* [Mesogenic oil products as a sintering component of coal compositions]. *Koks i khimiya* [Coke and chemistry], 1986, no.3, pp.7-12.
17. Ol'fert A.I., Sukhov E.A. *Spekanie ugley v prisutstvi mezogennykh uglevodorodnykh veshchestv* [Sintering of coals in the presence of mesogenic hydrocarbon substances]. *Koks i khimiya* [Coke and chemistry], 1987, no.9, pp.6-13.
18. Khayrudinov I.R., Sadykov R.Kh., Galeev R.G. *Primenenie neftyanoy spekayushchey dobavki v proizvodstve koksa* [Application of petroleum sintering agent in coke production]. *Koks i khimiya* [Coke and chemistry], 1988, no.9, pp.11-12.
19. Ol'fert A.I., Neshin Yu.I., Enik G.I. *Proyshlennoe koksovaniye ugol'noy shikhty ponizhennoy spekaemosti s neftyanoy spekayushchey dobavkoy NSD-2* [Industrial coking of low-caking coal charge with petroleum sintering additive NSD-2]. *Koks i khimiya* [Coke and chemistry], 1990, no.10, pp.10-12.
20. Valinurov R.R., Fazylov A.Sh. *Neftyanye dobavki v ugol'nye shikhty* [Oil additives in coal charge]. LXIX International correspondence scientific and practical conference, London, 2021, pp.21-24.
21. Dolmatov L.V. *Neftyanye svyazuyushchie i spekayushchie materialy dlya proizvodstva koksobriketnogo topliva* [Petroleum binders and sintering materials for the production of coke briquette fuel]. *Koks i khimiya* [Coke and chemistry], 1989, no. 6, pp. 29-31.
22. ASTM D5236 Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Potstill Method).
23. Khayrudinov I.R. *Proizvodstvo neftyanoy spekayushchey dobavki – novoe napravleniye glubokoy pererabotki sernistykh neftyanykh ostatkov* [Production of oil sintering additive – a new direction for the deep processing of sour oil residues]. *Sb. tr. BashNIINP* [Collection of BashNIINP Proceedings], Ufa, BashNIINP Publ., 1988, pp.116-123.

Н. С. Белинская (к.т.н., доц.)

**РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРУППОВОГО
СОСТАВА И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОГО
СОДЕРЖАНИЯ *n*-ПАРАФИНОВ В СЫРЬЕ ПРОЦЕССА
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ СРЕДНИХ
ДИСТИЛЛЯТОВ НЕФТИ**

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Отделение химической инженерии
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; e-mail: belinskaya@tpu.ru

N. S. Belinskaya

**COMPUTATIONAL METHODS FOR DETERMINATION
OF THE GROUP COMPOSITION AND DISTRIBUTION
OF THE MASS CONTENT OF *n*-PARAFFINS
IN THE FEEDSTOCK OF THE MIDDLE OIL DISTILLATES
CATALYTIC DEWAXING PROCESS**

National Research Tomsk Polytechnic University
30, Prospekt Lenina Str., 634050, Tomsk, Russia; e-mail: belinskaya@tpu.ru

Разработан расчетный метод определения группового состава сырья процесса каталитической депарафинизации средних дистиллятов нефти, который представляет собой набор уравнений, связывающих физико-химические свойства сырья с массовым содержанием групп углеводородов. Разработан расчетный метод распределения массового содержания *n*-парафинов в сырье процесса каталитической депарафинизации на основе нормального распределения с учетом смесевых компонентов, составляющих сырье. Предложенные расчетные методы заложены в математическую модель процесса каталитической депарафинизации средних дистиллятов нефти, что позволит учесть химизм превращений углеводородов и применять ее для непрерывного прогнозирования выхода и низкотемпературных свойств получаемого дизельного топлива, степени дезактивации катализатора, а также для оптимизации процесса в режиме реального времени.

Ключевые слова: атмосферный газойль; дизельное топливо; каталитическая депарафинизация; математическая модель; *n*-парафины; распределение *n*-парафинов.

A calculation method was developed for determination of the group composition of the feedstock of the oil middle distillates catalytic dewaxing process, which is a set of equations relating the physicochemical properties of the feedstock with the mass content of hydrocarbon groups. A calculation method was developed for distribution of the *n*-paraffins mass contents in the feedstock of the catalytic dewaxing process based on the normal distribution, taking into account the mixed components that make up the feedstock. The proposed calculation methods are incorporated into the mathematical model of the oil middle distillates catalytic dewaxing process, which will provide taking into account the chemistry of the hydrocarbon transformations and applying it to continuously predict the yield and low-temperature properties of the obtained diesel fuel, the degree of catalyst deactivation, as well as to optimize the process in real time.

Key words: atmospheric gasoil; catalytic dewaxing; diesel fuel; mathematical model; *n*-paraffins; *n*-paraffins distribution.

Дата поступления 21.02.23

В связи с освоением арктических территорий и развитием экономического потенциала регионов, большая часть которых расположена в зонах холодного климата, включая Арктику, растет спрос на дизельное топливо с улучшенными низкотемпературными свойствами¹⁻³. Процесс каталитической депарафинизации позволяет перерабатывать средние дистилляты нефти в компоненты низкозастывающих сортов дизельного топлива⁴⁻⁶.

Широкомасштабная модернизация нефтеперерабатывающих заводов предполагает цифровую трансформацию всего предприятия, включая технологические стадии производственного цикла⁷. Одним из направлений цифровизации является создание цифровых двойников промышленных установок. Математические модели, разработанные на физико-химической основе, являются основой цифровых двойников процессов, протекающих в реакторах. Цифровые двойники применяются для решения задач мониторинга и оптимизации процессов в зависимости от состава сырья и технологических условий, с целью прогнозирования срока службы катализаторов и выдачи рекомендаций для продления срока их службы.

Ранее была разработана нестационарная математическая модель процесса каталитической депарафинизации⁸. Однако при моделировании процессов переработки среднедистиллятного нефтяного сырья осталась нерешенной проблема определения группового состава сырья, что необходимо для проведения непрерывных расчетов с целью мониторинга и оптимизации процесса в реальном времени.

Для определения группового состава нефтяных фракций применяются лабораторно-экспериментальные методы, такие как жидкостная хроматография, комбинированная газовая хроматография и масс-спектрометрия, флуоресцентная адсорбция.

К настоящему времени разработано несколько корреляций для расчета содержания групп углеводородов в нефтяных фракциях. Из них наиболее широко известны К-фактор, TOTAL, n-d-M метод, метод API⁹. Методика¹⁰ позволяет характеризовать состав нефтяных фракций (в % мас.), а именно содержание парафинов, наftenов и ароматических углеводородов в зависимости от физических свойств этих фракций, таких как температура кипения, плотность, показатель преломления и массовое соотношение углерод/водород. Разработаны три уравнения для прогнозирования мольных долей парафинов, наftenов и ароматических углеводородов в легких нефтяных дистиллятах с узким интервалом кипения, не содержащих олефинов. Уравнения основаны на коэффициенте рефракции как единственном входном параметре

и могут использоваться для нефтяных фракций с молекулярной массой 90–200 г/моль¹¹. Авторами¹² предложен метод прогнозирования содержания парафинов, наftenов и ароматических углеводородов в легких и тяжелых нефтяных фракциях. В качестве входных параметров используются вязкость, плотность и показатель преломления фракции.

Разработанные методики были применены для расчета состава сырья процесса каталитической депарафинизации и показали неудовлетворительные результаты. Более того, разработанные методики требуют в качестве исходных данных такие параметры, как показатель преломления, вязкость и т. д., которые в промышленности не контролируются непрерывно.

В процессе каталитической депарафинизации средних дистиллятов нефти ключевыми компонентами, которые участвуют в целевой реакции (реакции гидрокрекинга) и влияют на свойства продукта, являются *n*-парафины. Известно, что реакционная способность *n*-парафинов в реакциях гидрокрекинга увеличивается с увеличением числа атомов в молекуле¹³. Кроме того, при протекании реакции гидрокрекинга *n*-парафинов наблюдается разная вероятность разрыва связи в том или ином положении в молекуле, что также сказывается на распределении содержания *n*-парафинов в продукте. Для решения задачи прогнозирования низкотемпературных свойств получаемых дизельных топлив принципиально важным является определение в их составе количества длинноцепочечных *n*-парафинов, которые оказывают решающее влияние на температуру помутнения, предельную температуру фильтруемости и температуру застывания^{14, 15}. Температура застывания *n*-парафинов, содержащихся в дизельных фракциях, варьируется от минус 10 °С для *n*-додекана (*n*-C₁₂H₂₆) до 60 °С для *n*-гептакозана (*n*-C₂₇H₅₆).

Распределение содержания *n*-парафинов в нефтяных дистиллятах определяется с помощью различных экспериментальных методов, таких как высокотемпературная газовая хроматография, имитированная дистилляция, дифференциальная сканирующая калориметрия и др.^{16, 17}.

Таким образом, в настоящее время применяется ряд лабораторно-экспериментальных методов для определения группового состава, а также распределения массового содержания *n*-парафинов в среднедистиллятных фракциях нефти. Однако применение данных методов для непрерывного определения состава сырья и распределения массового содержания *n*-парафинов на промышленных установках является экономически нецелесообразным и непригодным с практической точки зрения для проведения непрерывного мониторинга и управления процессом с примени-

ем математической модели в силу их высокой стоимости и длительности выполнения анализа. Поэтому разработка расчетного метода определения группового состава на основе физико-химических свойств сырья и расчетного метода распределения массового содержания *n*-парафинов в сырье является важнейшим этапом разработки математической модели процесса каталитической депарафинизации средних дистиллятов нефти, учитывающей химизм превращения углеводородов и применимой для прогнозирования выхода и свойств продукта, степени дезактивации катализатора, а также оптимизации процесса.

Целью данной работы является разработка расчетных методов определения группового состава и распределения массового содержания *n*-парафинов в сырье процесса каталитической депарафинизации средних дистиллятов нефти.

Материалы и методы

Для определения содержания групп углеводородов в сырье процесса каталитической депарафинизации средних дистиллятов нефти в данной работе использовались следующие методы: газовая хроматография – для определения содержания *n*-парафинов; высокоэффективная жидкостная хроматография – для определения содержания ароматических углеводородов; электрометрический метод – для определения содержания олефинов. Методы структурно-группового анализа, *n*-*d*-*m*-метод и метод Хазелвуда для определения структурно-группового состава предельных и ароматических углеводородов сырья и продукта соответственно.

Результаты и их обсуждение

Расчетный метод определения группового состава сырья процесса каталитической депарафинизации средних дистиллятов нефти представляет собой набор уравнений, связывающих физико-химические свойства сырья с массовым содержанием групп углеводородов. Как правило, на промышленных установках каталитической депарафинизации средних дистиллятов нефти плотность сырья определяется регулярно. Также регулярно определяется фракционный состав сырья. В данной работе предложен подход к расчету группового состава сырья процесса каталитической депарафинизации средних дистиллятов нефти на основе плотности и температуры кипения 50% фракции.

Уравнения для расчета содержаний групп углеводородов различаются в зависимости от вида сырья (легкое или тяжелое). Легким сырьем счита-

ются фракции с молекулярной массой меньше 200 г/моль, тогда как тяжелым сырьем являются фракции с молекулярной массой выше 200 г/моль.

Молекулярная масса фракции рассчитывается по уравнению (1).

$$MM = 0.4448T_{50\%Ra} - 237.56, \quad (1)$$

где MM – молекулярная масса фракции, г/моль;
 $T_{50\%Ra}$ – температура кипения 50% фракции.

Для *n*-парафинов и ароматических углеводородов вследствие того, что данные группы углеводородов различаются по плотности более значительно, чем другие группы углеводородов применяется корреляция (2).

$$y_i = a \cdot \rho_{см} + b, \quad (2)$$

где y_i – содержание группы углеводородов, % мас.;
 $\rho_{см}$ – плотность смеси, г/см³;
 a и b – коэффициенты, связанные с соотношением углерод/водород в соответствующей группе углеводородов; для *n*-парафинов: $a = -2.67$, $b = 2.43$ (для легкого сырья), $a = -2.44$, $b = 2.24$ (для тяжелого сырья); для ароматических углеводородов: $a = -0.83$, $b = 0.99$ (для легкого сырья), $a = 0.82$, $b = 0.42$ (для тяжелого сырья).

Массовое содержание олефинов определяется через бромный индекс и температуру кипения 50% фракции в соответствии со стандартной процедурой¹⁸. Содержание нафтенных и изопарафинов определяется как вычитание из ста процентов содержания *n*-парафинов, ароматических углеводородов и олефинов. По данным лабораторных исследований установлено, что среднее соотношение изопарафинов/нафтенных в сырье процесса каталитической депарафинизации составляет 1.8. Это соотношение используется для расчета содержания этих групп углеводородов.

Относительные погрешности расчетов по разработанной методике составляют: для *n*-парафинов – от 0.9 до 3.2 %, для ароматических углеводородов – от 0.8 до 2.4 %, для олефинов – от 0.9 до 2.7 %, для нафтенных и изопарафинов – от 1.1 до 4.6 %. Погрешности расчета не превышают погрешности экспериментальных методов определения содержания групп углеводородов в нефтяных дистиллятах. Таким образом, предложенные в данной работе подход к пересчету фракционного состава в групповой характеризуется достаточной точностью и может быть использован для расчета группового состава сырья процесса каталитической депарафинизации средних дистиллятов нефти в целях моделирования данного процесса.

*Расчетный метод определения массового содержания *n*-парафинов в сырье процесса каталитической депарафинизации*

Сырьем процесса каталитической депарафинизации является смесь прямогонной дизельной фракции и атмосферного газойля. В качестве исходных данных для выявления зависимостей массового содержания *n*-парафинов в сырье процесса каталитической депарафинизации были использованы 9 составов сырья за разные периоды работы промышленной установки, отличающиеся содержанием *n*-парафинов и температурой выкипания 50% фракции. Содержание *n*-парафинов варьировалось в диапазоне от 14.81 до 19.36 % мас. Температура выкипания 50% фракции варьировалась в диапазоне от 288 до 313 °С.

На основе анализа полученного экспериментальными методами распределения массового содержания *n*-парафинов в сырье процесса каталитической депарафинизации была выдвинута гипотеза, что распределение массового содержания *n*-парафинов подчиняется нормальному распределению (распределению Гаусса). В результате проверки данной гипотезы выявлено, что нормальное распределение не отражает зависимость (форму кривой) распределения массового содержания от числа атомов углерода в молекуле *n*-парафина, и обладает низкой точностью расчетов (рис. 1). Таким образом, использовать нормальное распределение для смесового сырья является нецелесообразным.

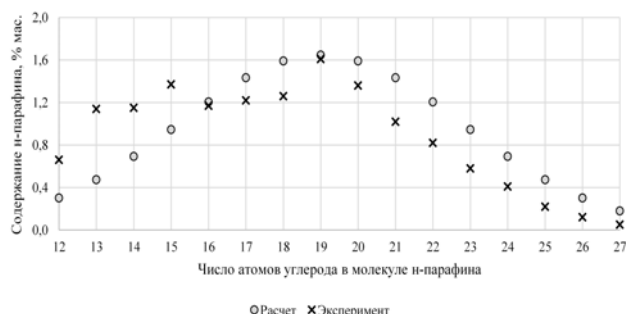


Рис. 1. Сравнение расчетных и экспериментальных значений массового содержания *n*-парафинов по числу атомов углерода в молекуле при использовании нормального распределения для смесового сырья

При этом на кривых распределения массового содержания *n*-парафинов по числу атомов углерода в молекуле прослеживается наличие двух пиков на кривой, отражающих, что смесовое сырье состоит из двух фракций (*n*-парафины $C_{12}-C_{18}$ и *n*-парафины $C_{19}-C_{27}$), для каждой из которых справедливо подчинение распределения массового содержания *n*-парафинов по числу атомов углерода в молекуле нормальному распределению (рис. 2).

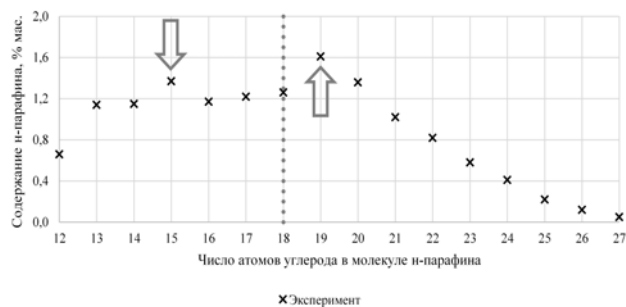


Рис. 2. Пики на кривой распределения массового содержания *n*-парафинов по числу атомов углерода в молекуле и разделение смесового сырья на фракции

Таким образом, описать распределение массового содержания *n*-парафинов по числу атомов углерода в молекуле в смесовом сырье процесса каталитической депарафинизации возможно путем описания распределения массового содержания *n*-парафинов по числу атомов углерода в молекуле в каждой фракции, составляющей смесовое сырье, с использованием функции нормального распределения.

В результате анализа экспериментальных данных выявлено, что соотношение долей *n*-парафинов $C_{12}-C_{18}$ и *n*-парафинов $C_{19}-C_{27}$ в сырье коррелирует с температурой выкипания 50% фракции (рис. 3).

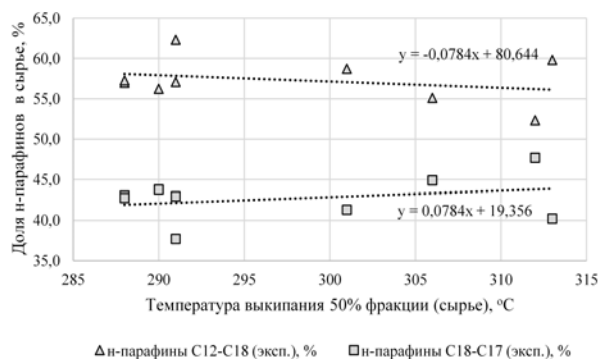


Рис. 3. Зависимость долей *n*-парафинов $C_{12}-C_{18}$ и *n*-парафинов $C_{19}-C_{27}$ в сырье от температуры выкипания 50% фракции

Таким образом, доли *n*-парафинов $C_{12}-C_{18}$ и *n*-парафинов $C_{19}-C_{27}$ в сырье могут быть рассчитаны через температуры выкипания 50% фракции с необходимой точностью.

Распределение массового содержания *n*-парафинов по числу атомов углерода в молекуле во фракциях, составляющих смесовое сырье, рассчитывается с использованием функции нормального распределения (3).

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}, \quad (3)$$

где $f(x)$ – функция распределения массового содержания n -парафинов по числу атомов углерода в молекуле;
 x – число атомов углерода в молекуле n -парафина;
 σ – среднее квадратическое отклонение распределения;
 μ – среднее значение распределения.

Параметры σ и μ определены путем минимизации расхождения между расчетными и экспериментальными данными. Для распределения массового содержания n -парафинов $C_{12}-C_{18}$: $\sigma = 3.8$; $\mu = 15$. Для распределения массового содержания n -парафинов $C_{19}-C_{27}$: $\sigma = 3.8$; $\mu = 19$.

На рис. 4 представлено сравнение значений массового содержания n -парафинов, полученных предложенным в данной работе расчетным методом, и экспериментальных значений для одного из составов сырья.

Погрешность расчета не превышает погрешности экспериментальных методов определения

распределения массового содержания n -парафинов в нефтяных дистиллятах.

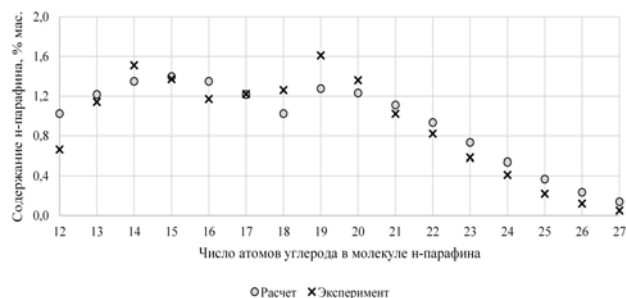


Рис. 4. Сравнение расчетных и экспериментальных значений массового содержания n -парафинов по числу атомов углерода в молекуле

Разработанная методика характеризуется достаточной точностью и может применяться для определения массового содержания n -парафинов в сырье процесса каталитической депарафинизации для целей моделирования.

Литература

1. Ранцев-Картинов В.А. Освоение Арктики, Дальнего востока и Сибири как экономическая стратегия РФ // Энергия: экономика, техника, экология. – 2022. – №1. – С.25-35.
2. Карпов Н.В., Вахромов Н.Н., Дутлов Э.В., Шарин Е.А., Середа В.А. и др. Первая в мире промышленная партия арктического дизельного топлива с температурой применения до -65°C // Химия и технология топлив и масел. – 2022. – №1. – С.11-15.
3. Пачкалев А.Ю., Макарова О.В., Морозов А.Л., Смирнов Н.В., Мячин С.Г. и др. Увеличение производства зимнего дизельного топлива. Премия министерства энергетики российской федерации 2020 // Химия и технология топлив и масел. – 2021. – №4. – С.26-32.
4. Богомолова Т.С., Смирнова М.Ю., Климов О.В. Катализаторы и процессы получения низкокзастывающих экологически чистых дизельных топлив // Экология и промышленность России. – 2022. – Т.26. – №12. – С.15-21.
5. Лесухин М.С., Подъяблонская Т.В., Гусева А.И., Гуляева Л.А., Виноградова Н.Я. Выбор варианта реконструкции установки гидроочистки для получения зимнего дизельного топлива // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2021. – №4. – С.30-33.
6. Белинская Н.С., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Силко Г.Ю., Францина Е.В. Оптимизация технологического режима установки гидродепарафинизации дизельных топлив методом математического моделирования // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2014. – Т.57, №11. – С.90-92.
7. Гужель Ю.А., Загорская Т.А. К вопросу развития цифровизации нефтегазового комплекса // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2020. – №5. – С.15-17.
8. Белинская Н.С., Францина Е.В., Иванчина Э.Д., Луценко А.С., Афанасьева Д.А. Нестационарная математическая модель процесса каталитической

References

1. Rantsev-Kartinov V.A. *Osvoenie Arktiki, Dal'nego vostoka i Sibiri kak ekonomicheskaya strategiya RF* [The development of the Arctic, the Far East and Siberia as an economic strategy of the Russian Federation]. *Energiya: ekonomika, tekhnika, ekologiya* [Energy: Economy, Engineering, Ecology], 2022, no.1, pp.25-35.
2. Karpov N.V., Vakhromov N.N., Dutlov E.V., Sharin E.A., Sereda V.A. *Pervaya v mire promyshlennaya partiya arkticheskogo dizel'nogo topliva s temperaturoy primeneniya do -65°C* [First in the world industrial batch of arctic diesel fuel with application temperature of up to minus 65°C]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and Technology of Fuels and Oils], 2022, no.1, pp.11-15.
3. Pachkalev A.Iu., Makarova O.V., Morozov A.L., Smirnov N.V., Miachin S.G. *Uvelichenie proizvodstva zimnego dizel'nogo topliva. Premiya ministerstva energetiki rossiiskoy federatsii 2020* [Winter diesel fuel production increase. Ministry of energy of the Russian Federation award 2020]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and Technology of Fuels and Oils], 2021, no.4, pp.26-32.
4. Bogomolova T.S., Smirnova M.Yu., Klimov O.V. *Katalizatory i protsessy polucheniya nizkozastyvaiushchikh ekologicheskii chistykh dizel'nykh topliv* [Catalysts and know-how of environmentally friendly low pour point diesel fuels]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia], 2022, vol.26, no.12, pp.15-21.
5. Lesukhin M.S., Podyablonskaia T.V., Guseva A.I., Gulyaeva L.A., Vinogradova N.Ya. *Vybor varianta rekonstruktsii ustanovki gidroochistki dlya polucheniya zimnego dizel'nogo topliva* [Selection of a reconstruction option of a hydraulic treatment unit for producing winter diesel fuel]. *Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tekhicheskie dostizheniya i peredovoiy opyt* [Oil Refining and Petrochemistry. Scientific and Technological Achievements and Best Practices], 2021, no.4, pp.30-33.
6. Belinskaya N.S., Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Silko G.Yu., Frantsina E.V. *Optimizatsiya tekhnologicheskogo*

депарафинизации дизельных топлив // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний.– 2018.– №12.– С.25-32.

9. Sadeghbeigi R. Fluid catalytic cracking handbook. An expert guide to the practical operation design, and optimization of FCC units.– Elsevier, 2020.– 352 p.
10. El-Hadi D., Bezzina M. Improved empirical correlation for petroleum fraction composition quantitative prediction // *Fuel*.– 2005.– V.84, Is.5.– Pp. 611-617.
11. Nwadinigwe C.A., Okoroji K.A. Novel equations for quantitative hydrocarbon-type analysis of petroleum fractions // *Fuel*.– 1990.– V.69, Is.3.– Pp.340-343.
12. Riazi M.R., Daubert T.E. Prediction of the composition of petroleum fractions // *Industrial & Engineering Chemistry Research*.– 1980.– V.19, Is.2.– Pp.289-294.
13. Flinn R.A., Larson A., Beuther H. The mechanism of catalytic hydrocracking // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.– 1960.– V.52.– P.745.
14. Кондрашев Д.О., Клейменов А.В., Гуляева Л.А., Хавкин В.А., Красильникова Л.А., Груданова А.И., Храпов Д.В., Панов А.В. Исследование эффективности процесса изодепарафинизации дизельного топлива с использованием цеолитсодержащего никель-молибденового катализатора // *Катализ в промышленности*.– 2016.– №6.– С.14-22.
15. Богданов И.А., Алтынов А.А., Мартянова Е.И., Короткова Е.И., Киргина М.В. Получение низкосажающих дизельных топлив на цеолитном катализаторе типа ZSM-5 // *Вестник Технологического университета*.– 2020.– Т.23, №9.– С.68-74.
16. Espada J.J., Fernandez S., Velasco L., Coto B. Evaluation of different methodologies to determine the *n*-paraffin distribution of petroleum fractions // *Fuel*.– 2020.– V.109.– Pp.470-475.
17. Straka P., Maxa D., Stas M. A novel method for the separation of high-molecular-weight saturates from paraffinic petroleum based samples // *Organic Geochemistry*.– 2019.– V.128.– Pp.63-70.
18. ГОСТ ISO 3839-2017. Дистилляты нефтяные и алифатические олефины. Определение бромного числа электрометрическим методом.– М.: Издательство стандартов, 2017.– 14 с.
7. Guzhel' Yu.A., Zagorskaya T.A. *K voprosu razvitiya tsifrovizatsii neftegazovogo kompleksa* [On the issue of the development of the digitalization of oil-and-gas complex]. *Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tekhnicheskie dostizheniya i peredovoi opyt* [Oil Refining and Petrochemistry. Scientific and Technological Achievements and Best Practices], 2020, no.5, pp.15-17.
8. Belinskaia N.S., Frantsina E.V., Ivanchina E.D., Lutsenko A.S., Afanas'eva D.A. *Nestatsionarnaya matematicheskaya model' protsessa kataliticheskoy deparafinizatsii dizel'nykh topliv* [Studying the process of diesel fuel catalytic dewaxing using unsteady mathematical model]. *Mir nefteproduktov. Vestnik neftiannykh kompaniy* [World of Petroleum Products. Bulletin of Oil Companies], 2018, no.12, pp.25-32.
9. Sadeghbeigi R. [Fluid catalytic cracking handbook. An expert guide to the practical operation design, and optimization of FCC units]. Elsevier, 2020, 352 p.
10. El-Hadi D., Bezzina M. [Improved empirical correlation for petroleum fraction composition quantitative prediction]. *Fuel*, 2005, vol.84, no.5, pp.611-617.
11. Nwadinigwe C.A., Okoroji K.A. [Novel equations for quantitative hydrocarbon-type analysis of petroleum fractions]. *Fuel*, 1990, vol.69, no.3, pp.340-343.
12. Riazi M.R., Daubert T.E. [Prediction of the composition of petroleum fractions]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1980, vol.19, no.2, pp.289-294.
13. Flinn R.A., Larson A., Beuther H. [The mechanism of catalytic hydrocracking]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 1960, vol.52, p. 745.
14. Kondrashev D.O., Kleimenov A.V., Gulyaeva L.A., Khavkin V.A., Krasil'nikova L.A., Grudanov A.I., Khrapov D.V., Panov A.V. *Issledovanie effektivnosti protsesssa izodeparafinizatsii dizel'nogo topliva s ispol'zovaniem tseolitsoderzhashchego nikel'-molibdenovogo katalizatora* [Study of the efficiency of the diesel fuel isodewaxing process using a zeolite-containing nickel-molybdenum catalyst]. *Kataliz v promyshlennosti* [Catalysis in Industry], 2016, no.6, pp.14-22.
15. Bogdanov I.A., Altynov A.A., Mart'yanova E.I., Korotkova E.I., Kirgina M.V. *Poluchenie nizkozastyazhayushchikh dizel'nykh topliv na tseolitnom katalizatore tipa ZSM-5* [Production of low-freezing diesel fuels using the ZSM-5 type zeolite catalyst]. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta* [Herald of Technological University], 2020, vol.23, no.9, pp.68-74.
16. Espada J.J., Fernandez S., Velasco L., Coto B. [Evaluation of different methodologies to determine the *n*-paraffin distribution of petroleum fractions]. *Fuel*, 2020, vol.109, pp.470-475.
17. Straka P., Maxa D., Stas M. [A novel method for the separation of high-molecular-weight saturates from paraffinic petroleum based samples]. *Organic Geochemistry*, 2019, vol.128, pp.63-70.
18. GOST ISO 3839-2017. *Distillyaty neftianye i alifaticheskie olefiny. Opredelenie bromnogo chisla elektrometricheskim metodom* [State Standard 3839-2017. Petroleum distillates and aliphatic olefins. Determination of bromine number by electrometric method]. Moscow, Standartinform Publ., 2017. 14 p.

Т. А. Ракова (инж. ¹, магистрант ²) ^{1,2}, А. В. Шеметов (нач. отд.) ¹,
А. В. Курочкин (к.х.н., зам. ген. дир.) ¹, Г. Р. Хабибуллина (к.х.н., доц.) ²

ПРОЦЕСС ПРЯМОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА В СЕРУ. РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ КОНДЕНСАЦИИ СЕРЫ В РЕАКТОРЕ С ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

¹ ООО Научно-исследовательский и проектный институт «ПЕГАЗ»,
комплексный отдел департамента инжиниринга и комплексного проектирования
450077, г. Уфа, ул. Пл. Верхнеторговая, 6; e-mail: 01kav@pegaz.ru

² Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра «Газохимия и моделирование химико-технологических процессов»
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: rackovatatyana@yandex.ru

T. A. Rakova ^{1,2}, A. V. Shemetov ¹, A. V. Kurochkin ¹, G. R. Khabibullina ²

THE PROCESS OF DIRECT CATALYTIC OXIDATION OF HYDROGEN SULFIDE INTO SULFUR. SOLUTION OF THE PROBLEM OF SULFUR CONDENSATION IN A REACTOR WITH A FLUIDIZED CATALYST BED

¹ R&D Institute «PEGAZ» LLC
6, Verkhnetorgovaya Ploshchad Str., 450077, Ufa, Russia; e-mail: 01kav@pegaz.ru

² Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: rackovatatyana@yandex.ru

Рассмотрен процесс прямого селективного каталитического окисления сероводорода в серу. При окислении сероводородсодержащего газа в реакторе с псевдоожигенным слоем катализатора существует проблема конденсации серы в условиях реакции. Сера осаждается на поверхности зерен катализатора, снижая его активность и нарушая технологический режим. Для предотвращения конденсации серы в реакторе прямого окисления с псевдоожигенным слоем катализатора в области оптимальных температурных условий процесса предложено поддержание концентрации сероводорода в исходном газе ниже 30% мол., за счет рециркуляции очищенного газа на вход установки. Определена зависимость количества газа, необходимого подавать на рецикл, от концентрации сероводорода в исходном газе. В ходе исследования анализировали влияние следующих факторов на ведение технологического процесса: температура конденсации серы, мощность входной газодувки и количество тепла, отводимого из слоя катализатора. Численный эксперимент выполнен в программном комплексе «UnisimDesign», при расчетах были использованы термодинамические модели Peng-Robinson и Sulfur Recovery. Результаты рекомендуются для

We consider the process of direct selective catalytic oxidation of hydrogen sulfide to sulfur. When oxidizing a hydrogen sulfide-containing gas in a fluidized bed reactor, there is a problem of sulfur condensation under the reaction conditions. Sulfur is deposited on the surface of the catalyst grains, reducing its activity and disrupting the technological regime. To prevent sulfur condensation in a direct oxidation reactor with a fluidized catalyst bed in the region of optimal temperature conditions of the process, it was proposed to maintain the concentration of hydrogen sulfide in the feed gas below 30 mol % by recirculating the purified gas to the plant inlet. The dependence of the amount of gas required for recycle on the concentration of hydrogen sulfide in the source gas is determined. In the course of the study, the influence of the following factors on the conduct of the technological process was analyzed: the sulfur condensation temperature, the power of the inlet gas blower, and the amount of heat removed from the catalyst bed. The numerical experiment was carried out in the UnisimDesign software package; the Peng-Robinson and Sulfur Recovery thermodynamic models were used in the calculations. The results are

Дата поступления 03.05.23

использования при проектировании установок сероочистки ПНГ и утилизации сероводородсодержащих газов с получением серы.

Ключевые слова: конденсация серы; программный комплекс ;UnisimDesign;; процесс прямого окисления; реактор с псевдооживленным слоем катализатора; сера; сероводород; сероводородсодержащий газ; сероочистка; установка получения серы.

В последние годы вопросы использования и утилизации попутного нефтяного газа (ПНГ) становятся все более актуальными для всех нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих стран, в особенности для России¹. Расчеты показывают, что при сжигании 1 млрд н.м³ ПНГ, образуется до 60 000 т высокотоксичных оксидов серы (SO₂ и SO₃), сажи, угарного газа и до 3 млн т углекислого газа, а также, что не менее важно, теряются сотни миллионов кубометров углеводородов – потенциального нефтегазохимического сырья².

В связи с этим разработаны различные варианты, переработки и использования ПНГ, среди которых можно выделить нефтехимические, энергетические и технологические направления использования ПНГ³. Для этого необходима очистка ПНГ от сернистых соединений. Критерии, предъявляемые к технологии очистки:

- высокая эффективность очистки ПНГ переменного состава от сернистых соединений;
- селективность очистки по отношению к «ценным» компонентам – углеводородам;
- простота аппаратного оформления и управления, возможность применения на промысле, в условиях отсутствия стационарного снабжения водяным паром, инертным газом, подготовленной водой и т.п.;
- извлечение из технологии сернистых соединений в виде относительно безвредного вещества – серы, не требующей специальных условий хранения, транспортировки.

В настоящее время получили распространение следующие методы очистки углеводородных газов от кислых компонентов, главным образом, от сероводорода:

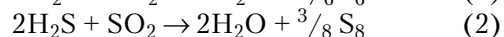
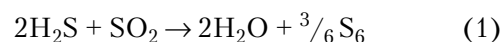
- абсорбционные, в т.ч. хемосорбция;
- адсорбционные;
- мембранные;
- каталитические, в т.ч. с использованием хелатных комплексов.

Особенностью первых трех методов является то, что сероводородсодержащий газ является неизбежным отходом, и требуется его дальнейшая утилизация. В промышленных масштабах окисление концентрированного сероводородсодержащего газа до серы осуществляется методом Клауса и его модификациями, где в качестве окислителя

recommended for use in the design of APG desulfurization plants and the utilization of hydrogen sulfide-containing gases with the production of sulfur.

Key words: desulfurization; direct oxidation process; hydrogen sulfide; hydrogen sulfide-containing gas; reactor with fluidized bed of catalyst; software package «UnisimDesign»; sulfur; sulfur condensation; sulfur production plant.

выступает диоксид серы⁴. Реакции, протекающие при этом, можно записать в общем виде:

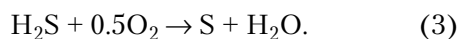


Однако процесс Клауса является многостадийным, его установки характеризуются высокими капитальными и эксплуатационными затратами, низкой экологической безопасностью, что связано с наличием в технологической цепи высокотемпературной печи ($T=1000-1500\text{ }^\circ\text{C}$) – источника токсичных побочных компонентов (сернистый ангидрид, сероуглерод, сероокись углерода, оксид углерода, полисульфиды). При понижении температуры полисульфиды, содержащиеся в жидкой сере, разлагаются с выделением сероводорода, что приводит к созданию опасной ситуации в связи с его токсичностью и взрывоопасностью. Поэтому для удаления полисульфидов необходимо дополнительно проводить процесс дегазации. Кроме того, основное технологическое оборудование и катализаторы для процесса Клауса завозятся из-за рубежа, что делает такие производства чрезвычайно зависимыми от импорта. Установки с использованием процесса Клауса эксплуатируются при расходе кислого газа не менее 500 н.м³/ч в заводских условиях⁵. В промышленных условиях их применение невозможно в связи с многостадийностью, высокими капитальными и эксплуатационными затратами.

Альтернативой методу Клауса является процесс, основанный на селективном каталитическом окислении сероводорода без его предварительного извлечения из углеводородных газов⁶. Данная технология была разработана Институтом катализа им. Г.К. Борескова СО РАН⁷. Такой метод исключает необходимость предварительной очистки газов от сероводорода, его концентрирования и окисления до диоксида серы и пригоден как для селективной сероочистки ПНГ с получением серы, так и для утилизации сероводородсодержащего газа, являющегося отходом других технологий. Не ограничивает применение этого способа и термодинамика процесса, так как окисление сероводорода до серы является экзотермической реакцией. В интервале 100–300 °C константа равнове-

сия колеблется в пределах 1021–1014, что свидетельствует о практически полном смещении равновесия в сторону образования целевого продукта⁸.

Прямое селективное окисление сероводорода осуществляется в каталитическом реакторе в одну стадию при температуре 220–320 °С кислородом воздуха, подаваемого в стехиометрическом соотношении согласно целевой реакции⁸:



В данном температурном диапазоне сера присутствует в виде равновесных модификаций S₆ и S₈.

В последние годы ряд научно-исследовательских институтов ведет исследования по разработке процессов рационального обезвреживания природных и попутных газов, газов нефтеперерабатывающей и химической промышленности от сероводорода, а также по созданию катализаторов для прямого окисления сероводорода в серу⁹.

Утилизация газа с концентрацией сероводорода более 5–10 % мол. является наиболее сложным процессом, что обусловлено высокой экзотермичностью реакции окисления сероводорода и сопутствующими проблемами отвода тепла из каталитического слоя: превращение 1 % мол. сероводорода приводит к повышению температуры на 50–60 °С.

Окисление высококонцентрированного сероводорода теоретически можно осуществить в несколько стадий с отдельной подачей кислорода на каждую каталитическую ступень. Например, для окисления сероводорода с объемной долей 25% потребуется пять реакторов, при этом в одном реакторе окисляют пятую часть сероводорода или используют многосекционный реактор с порционной подачей кислорода. Однако данное решение приводит к усложнению аппаратного оформления процесса¹⁰.

Снижение капитальных вложений и упрощение технологии окисления высококонцентрированного сероводородсодержащего газа возможно при проведении процесса в реакторе с кипящим слоем катализатора. Кипящий слой катализатора позволяет осуществить эффективный теплообмен зоны реакции и поддерживать режим изотермичности¹⁰.

При высоком содержании сероводорода в кислом газе возникает проблема начала конденсации серы в реакторе с псевдооживленным слоем катализатора. Данное явление оказывает пагубное влияние на процесс: происходит осаждение серы на поверхности катализатора, что приводит к снижению его активности, нарушается режим поддержания катализатора в псевдооживленном со-

стоянии, что в целом приводит к снижению конверсии сероводорода.

Целью настоящей работы является определение пути решения проблемы конденсации серы в реакторе прямого окисления с псевдооживленным слоем катализатора.

В работе определены условия, при которых начинается конденсация серы в реакторе с псевдооживленным слоем катализатора; разработана технология предотвращения конденсации серы путем рециркуляции очищенного газа; проанализированы технологические параметры процесса: температура конденсации серы, кратность циркуляции очищенного газа, мощность входной газодувки и количество тепла, отводимого из слоя катализатора.

Методика эксперимента

Для моделирования процесса селективного прямого окисления сероводорода в серу использовался состав кислого газа, поступающий с установки аминной очистки.

Характеристика и компонентный состав кислого газа представлены в табл. 1 и 2, соответственно. Как видно из табл. 2, состав кислого газа более чем на 50% мол. состоит из сероводорода.

Таблица 1

Параметры утилизируемого кислого газа

Наименование	Значение
Расход кислого газа, н.м ³ /ч (кг/ч)	4560 (7555)
Давление газа, МПа (изб.)	0.045–0.055
Температура газа на входе установки, °С	45

Таблица 2

Компонентный состав кислого газа

Содержание компонентов	% мол.	% мас.
CH ₄	0.24	0.1
C ₂ H ₆	0.08	0.07
C ₃ H ₈	0.03	0.04
i-C ₄ H ₁₀	0.01	0.02
n-C ₄ H ₁₀	0.01	0.01
C ₅ +выш	0.028	0.54
H ₂ O	6.43	3.12
CO ₂	40.56	48.06
N ₂	0.00	0.00
H ₂ S	52.15	47.86
Метанол	0.2	0.25
Итого	100	100
Молекулярная масса	37.14	
Плотность при ст. усл., кг/м ³	1.59	
Плотность при норм. усл., кг/м ³	1.724	

В связи с тем, что концентрация сероводорода в исходном газе более 50 % мол., моделирование процесса окисления сероводорода в серу осуществлялось в реакторе с кипящим слоем катализа-

тора типа ИК-12-72 производства СКТБ «Катализатор» (г. Новосибирск) при температуре 220–300 °С и стехиометрическом соотношении кислорода воздуха к сероводороду. Принципиальная технологическая схема установки получения серы (УПС) приведена на рис. 1.

Поступающий на установку сероводородсодержащий газ подается во входной сепаратор *C-1* для отделения от возможного поступления жидкой фазы - водного конденсата, следов раствора амина. Конденсат из сепаратора *C-1* отводится в дренаж, а сепарированный газ поступает на прием газодувки *ГД-1/1,2*, затем нагревается в паровом нагревателе газа *T-2* и подается в нижнюю часть реактора прямого окисления *P-1*. Атмосферный воздух нагнетается воздуходувкой *ВД-1/1,2* в нижнюю часть реактора *P-1*, после предварительного нагрева в паровом нагревателе воздуха *T-1*.

На опорной решетке в реакторе *P-1* размещен слой катализатора, находящийся в псевдооживленном состоянии. Для отвода тепла экзотермической реакции окисления реактор *P-1* оборудован внутренними теплообменными устройствами, в которые насосом *H-1/1,2* подается подготовленная котловая вода, которая в свою очередь нагревается, испаряется, в результате чего производится водяной пар (с давлением 2.2 МПа (изб.)).

Тепло полученного водяного пара частично используется для нагрева поступающих газов в паровых нагревателях *T-1* и *T-2*, а балансовое ко-

личество выводится с установки внешним потребителям. Образовавшийся паровой конденсат после *T-1* и *T-2* направляется в сепаратор *C-2*. Для поддержания необходимого количества и качества циркулирующей воды сепаратор *C-2* непрерывно подпитывается котловой водой. При необходимости имеется возможность альтернативного отвода тепла с помощью высокотемпературного органического теплоносителя.

Температура в псевдооживленном слое катализатора поддерживается в диапазоне 220–280 °С⁹. В нижнюю часть реактора *P-1* подается сероводородсодержащий газ, а также воздух в стехиометрическом соотношении к сероводороду, содержащемся в исходном кислом газе.

Продукт реакции – пары серы вместе с другими газообразными компонентами исходной газовой смеси, не участвующими в реакции, выводятся с верхней части реактора.

После реактора *P-1* газообразные продукты реакции поступают в прямоточную секцию сероуловителя *УС-1* для охлаждения и конденсации элементной серы. Для этого, в прямоточную секцию сероуловителя *УС-1* подается циркулирующий водный конденсат после сепаратора *C-3*, который перекачивается насосом *H-3/1,2*. Далее поток с каплями дисперсной серы поступает в противоточную секцию сероуловителя *УС-1*, проходит через насадку, которая орошается потоком циркулирующего расплава серы, подаваемого

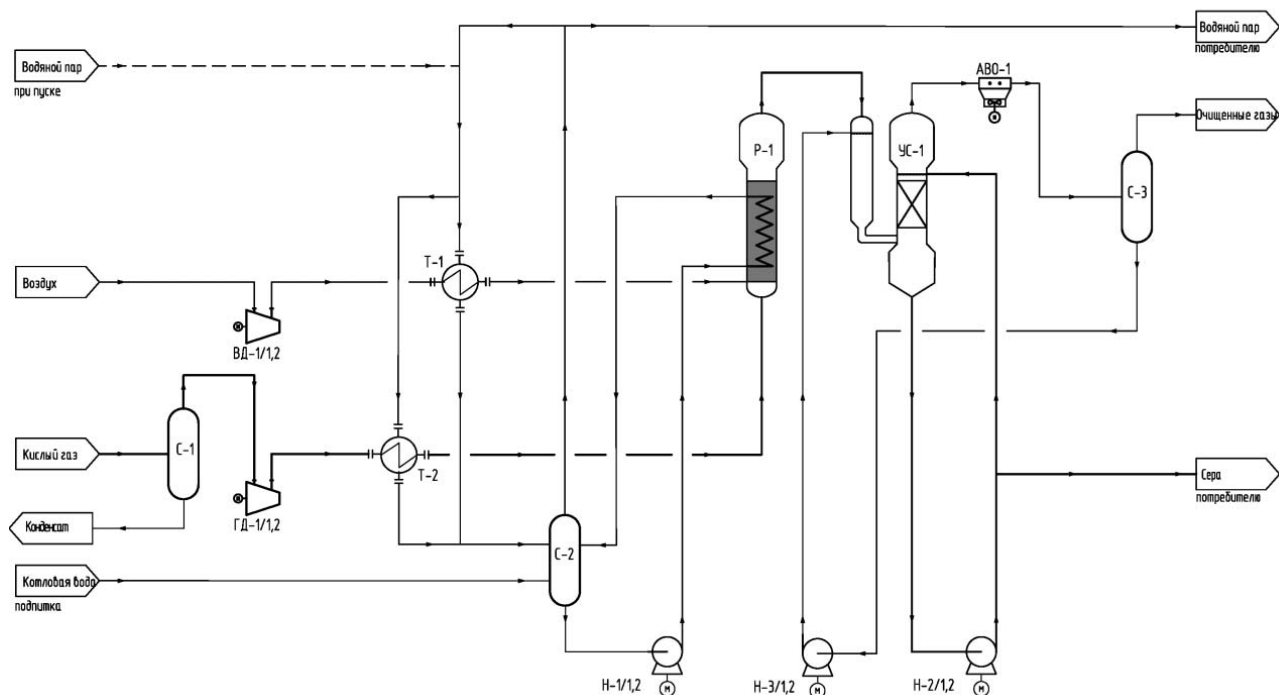


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема процесса: *C-1* – входной сепаратор; *ВД-1/1,2* – воздуходувка; *ГД-1/1,2* – газодувка; *T-1*, *T-2* – паровой нагреватель; *C-2*, *C-3* – сепаратор; *H-1/1,2*, *H-2/1,2*, *H-3/1,2* – насосный агрегат; *P-1* – реактор прямого окисления; *УС-1* – сероуловитель; *АВО-1* – аппарат воздушного охлаждения

насосом $H-2/1,2$ из нижней части сероуловителя $УС-1$. Уловленная элементная сера стекает в нижнюю часть сероуловителя $УС-1$ и далее поступает на прием насоса $H-2/1,2$. Температура в нижней части $УС-1$ поддерживается в диапазоне от 130 до 150 °С для обеспечения нахождения серы в жидком состоянии. Балансовое количество серы выводится с установки и направляется на гранулирование или производство комовой серы.

Из верхней части сероуловителя $УС-1$ частично очищенный газ с остаточными парами серы охлаждается в аппарате воздушного охлаждения $АВО-1$ и направляются в сепаратор $С-3$, где происходит отделение водного конденсата. С низа сепаратора $С-3$ выводится водный конденсат и насосом $H-3/1,2$ часть подается в проточную секцию сероуловителя $УС-1$ для охлаждения и конденсации элементной серы. Газ после сепаратора $С-3$ частично направляется на рецикл во входной сепаратор $С-1$, а балансовое количество выводится с установки.

Для определения состава очищенного газа и качества полученной серы, а также дальнейшего анализа процесса прямого окисления сероводорода в серу смоделирована технологическая схема процесса в программном комплексе «Unisim Design». Расчетная схема состоит из общей схемы УПС (рис. 2) и подсхемы – реактор прямого окисления с сероуловителем (рис. 3).

При проведении данного процесса образуется два продукта: очищенный газ и сера техническая, составы которых приведены в табл. 3 и 4, соответственно.

Таким образом, образуется сера техническая, которая соответствует сорту не ниже 9995 по ГОСТ 127.1-93, а также получается очищенный от сероводорода газ без окисления углеводородов, содержащихся в нем.

При этом необходимо поддерживать температуру на выходе из реактора $P-1$ не выше 280 °С, иначе начинается конверсия углеводородов¹¹, которая может привести к разогреву оборудованию

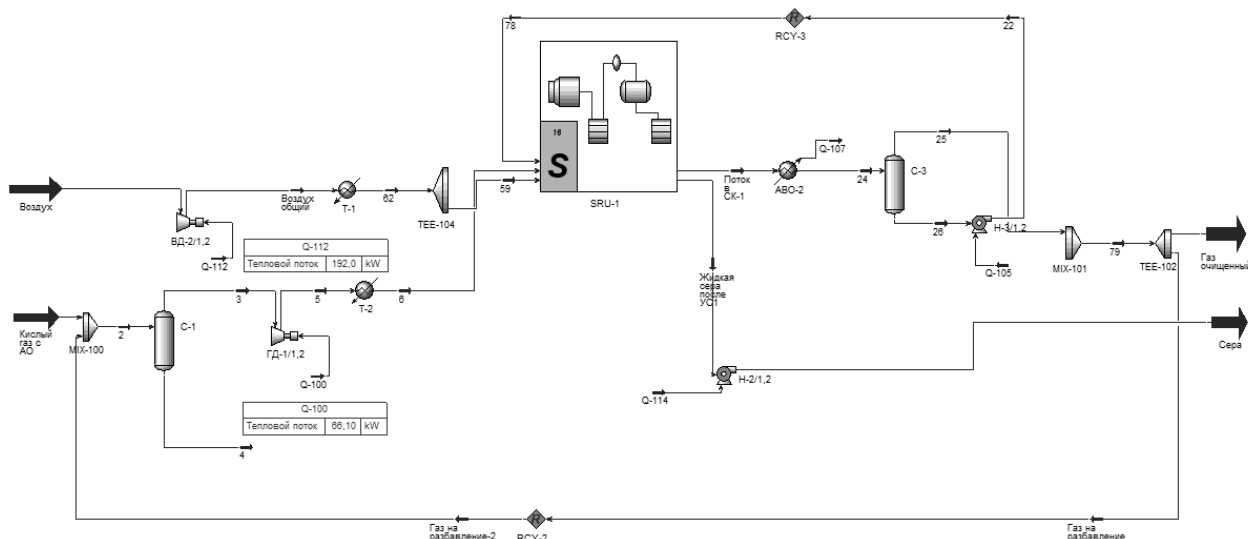


Рис. 2. Расчетная схема УПС

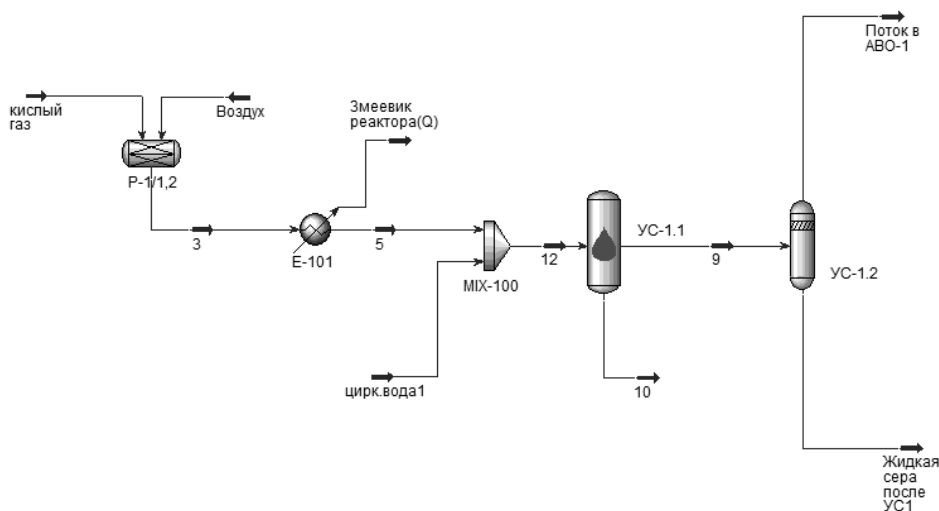


Рис. 3. Расчетная схема реактора прямого окисления с сероуловителем

и переходу процесса в неконтролируемую область. Согласно графику ¹¹, благоприятным является диапазон температур 250–280 °С, близкие значения наблюдаются в экспериментах по раздельному окислению пропана и сероводорода на катализаторе MgCr₂O₄/γ-Al₂O₃. При температуре ниже 250 °С наблюдается снижение конверсии сероводорода.

Таблица 3

Состав очищенного газа

Содержание компонентов	% мол.	% мас.
CH ₄	0.11	0.06
C ₂ H ₆	0.04	0.04
C ₃ H ₈	0.02	0.03
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	0.01	0.01
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	0.00	0.01
C ₅ +выш	0.14	0.34
H ₂ O	31.15	19.82
CO ₂	19.73	30.66
N ₂	47.74	47.51
H ₂ S	0.73	0.88
SO ₂	0.25	0.55
O ₂	0.08	0.09
Итого	100	100
Молекулярная масса	28.31	
Плотность при ст. усл., кг/м ³	1.489	

Таблица 4

Состав серы

Содержание компонентов	% мас.
Сера	99.945
H ₂ O	0.001
O ₂	0.054
Итого	100

Результаты и их обсуждение

Концентрация сероводорода в кислом газе оказывает существенное влияние на температурный режим реактора. Установлено, что повыше-

ние концентрации сероводорода в газе приводит к повышению температуры на выходе из реактора. Однако при высоких концентрациях сероводорода в исходном газе снижение температуры в реакторе (до 280 °С) приводит к началу конденсации серы уже в самом реакторе.

В ходе моделирования процесса прямого окисления сероводорода в серу при стехиометрической подаче кислорода температура на выходе из реактора устанавливалась на уровне 290 °С, данное значение выходит за пределы допустимого температурного диапазона (250–280 °С). При снижении температуры ниже 280 °С наблюдается конденсация серы (рис. 4).

При этом в продуктах реакции находится 4.62% мас. жидкой сконденсированной серы, которая осаждается на поверхности катализатора, снижая его активность и нарушая технологический режим. Поэтому необходимо определить пути предотвращения конденсации серы в реакторе прямого окисления с псевдоожиженным слоем катализатора.

Данную задачу можно решить, например, снижением концентрации сероводорода в исходном газе путем рециркуляции очищенного газа. В этой связи необходимо рассчитать расход газа, который необходимо направлять на рецикл, чтобы при температуре 280 °С не наблюдалась конденсация серы в реакторе, а также определить характер влияния концентрации сероводорода в исходном газе на количество газа, которое необходимо подавать на рецикл.

При моделировании концентрацию сероводорода изменяли в интервале 20–60 % мол. с шагом 10%. Расход и параметры исходного газа были одинаковы. При этом анализировали мощность входной газодувки и количества тепла, отводимого из слоя катализатора.

Название потока	5	Паровая фаза	Жидкая фаза	
Паровая / фазовая фракция	0,9519	0,9519	0,0481	
Температура [C]	280,0	280,0	280,0	
Давление [MPag]	6,300e-002	6,300e-002	6,300e-002	
Мольный расход [Nm3/h(gas)]	1,049e+004	9981	504,9	
Масс. расход [kg/h]	1,558e+004	1,486e+004	719,9	
Станд. объем. расх. ид. жидк. [m3/h]	16,34	15,94	0,3995	
Молярная энтальпия [kJ/kgmole]	-1,320e+005	-1,391e+005	8548	
Молярная энтропия [kJ/kgmole-C]	225,3	233,8	58,86	
Тепловой поток [kW]	-1,716e+004	-1,721e+004	53,48	
Объем. расх. жидк. при станд. усл. [m3/h]	1,125e+004	1,071e+004	541,8	
Пакет флюида	Basis-2			
Тип утилиты				

Рис. 4. Характеристика потока

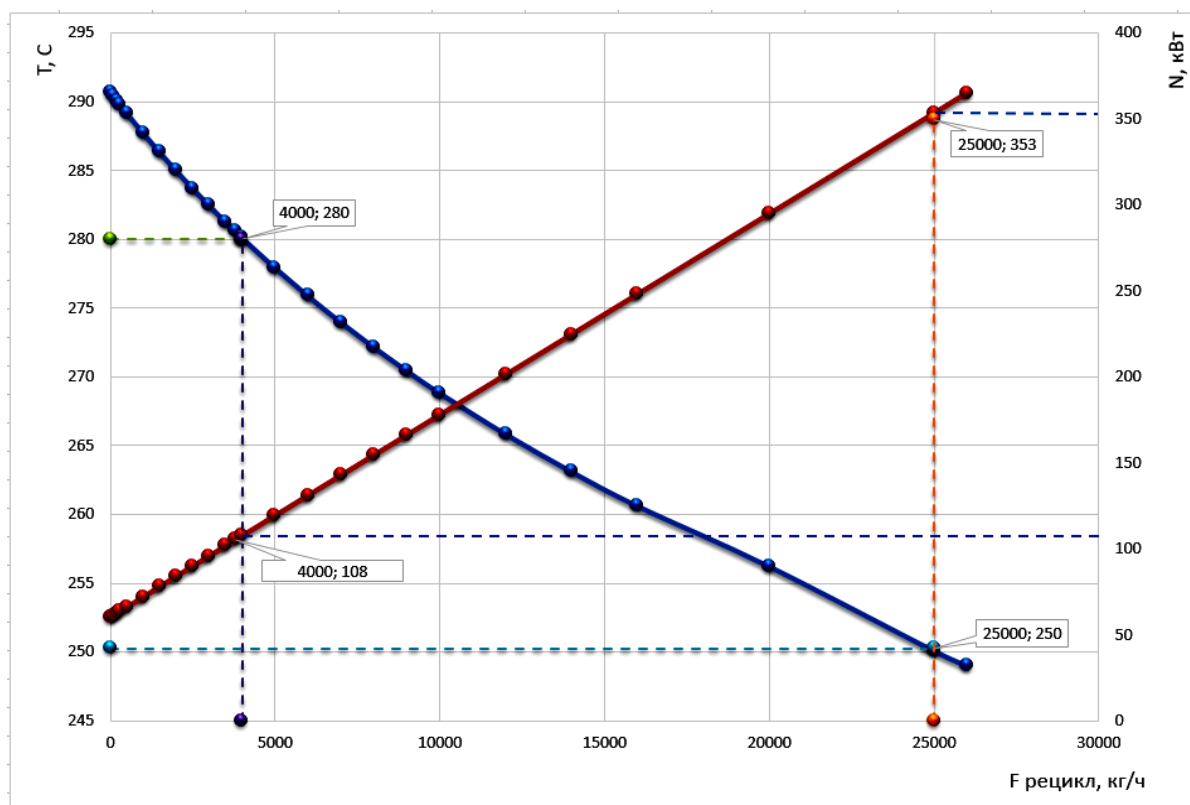


Рис. 5. Зависимость температуры конденсации серы и мощности газодувки от количества газа, подаваемого на рецикл

С целью упрощения определения температуры начала конденсации серы при различных концентрациях сероводорода в исходном газе была написана и использована программа на языке *Python*.

На рис. 5 представлена зависимость температуры конденсации от количества газа, подаваемого на рецикл для кислого газа с концентрацией сероводорода 52% мол. Согласно данному графику, для снижения температуры конденсации до 280 °С необходимо подавать 4000 кг/ч очищенного газа на рецикл, при этом потребляемая мощность газодувки увеличивается с 60 до 100 кВт (рис. 5), а количество отводимого тепла из слоя катализатора снизится с 5563 до 5550 кВт (рис. 6). Для того чтобы снизить температуру начала конденсации серы до 250 °С, необходимо подавать 25000 кг/ч очищенного газа, что приведет к увеличению потребляемой мощности газодувки с 60 до 350 кВт и снижению количества отводимого тепла из слоя катализатора с 5553 до 5452 кВт.

Таким образом, изменение количества рециркулирующего газа незначительно влияет на количество отводимого тепла из реактора *P-1*, однако оказывает существенное влияние на количество потребляемой мощности газодувкой *ГД-1*, что приводит к увеличению эксплуатационных затрат. По-

этому оптимальное количество газа, подаваемое на рецикл, равно 4000 кг/ч, при этом соблюдается технологический режим и эксплуатационные затраты невелики. Оптимальная температура конденсации серы без учета технологического запаса равна 280 °С.

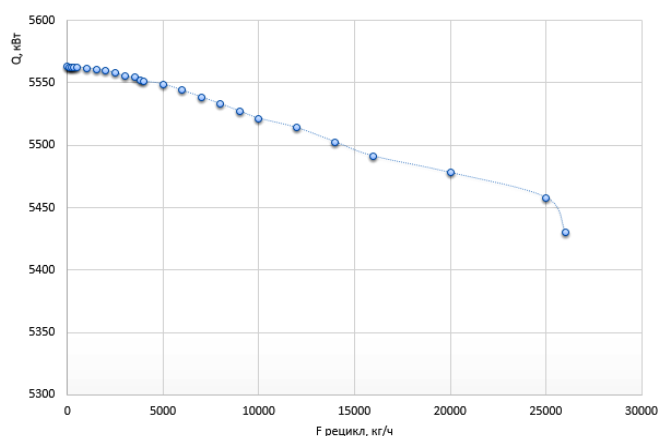


Рис. 6. Зависимость количества тепла, отводимого из слоя катализатора, от количества газа, подаваемого на рецикл

На рис. 7 показано влияние концентрации сероводорода в исходном газе на количества очищенного газа, подаваемого на рецикл.

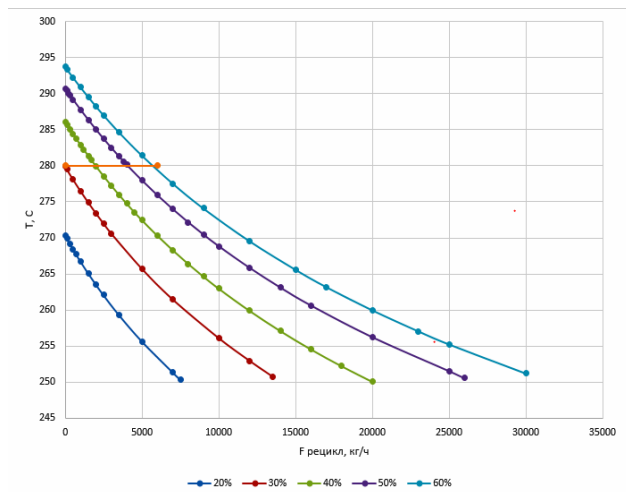


Рис. 7. Зависимость температуры конденсации от количества газа, подаваемого на рецикл при различных концентрациях сероводорода в исходном газе

Как видно из рис. 7, концентрация сероводорода в исходном газе значительно влияет на температуру начала конденсации серы в реакторе. При концентрации сероводорода 20% мол. конденсация начинается только при 270 °С, следовательно, нет необходимости использовать рецикл очищенного газа. При концентрации сероводорода 30 % мол. конденсация начинается при 280 °С, что также не требует подачи газа на рецикл. Однако для исходного газа с концентрацией сероводорода свыше 30% мол. для поддержания температуры конденсации серы 280 °С необходимо подавать на рецикл очищенный газ в количестве 1700–5100 кг/ч (табл. 5).

Таблица 5

Зависимость концентрации от количества рециркулирующего газа

№	Концентрация сероводорода, % мол.	Массовый расход газа на рецикл, кг/ч
1	20	0
2	30	1
3	40	1700
4	50	3800
5	60	5100

На рис. 8 представлена зависимость мощности газодувки от концентрации сероводорода в исходном газе, на рис. 9 – зависимость количества тепла, отводимого слоя катализатора реактора *P-1* от концентрации сероводорода в исходном газе.

Согласно зависимости на рис. 8, увеличение концентрации сероводорода в исходном газе приводит к повышению мощности потребляемой газодувкой *ГД-1*.

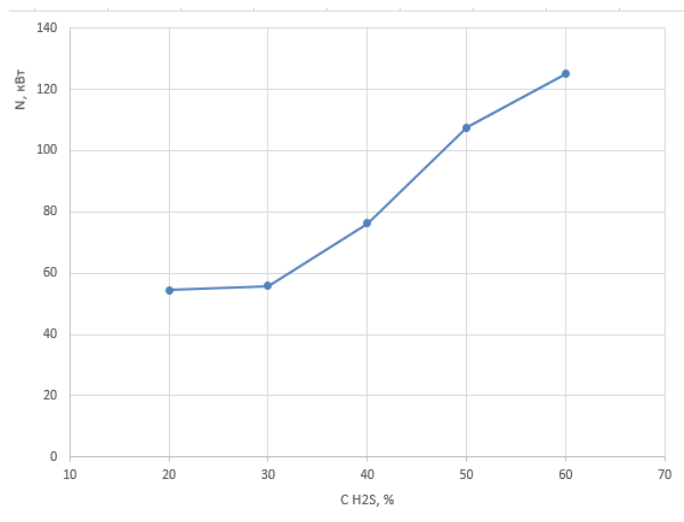


Рис. 8. Зависимость мощности газодувки от концентрации сероводорода в исходном газе

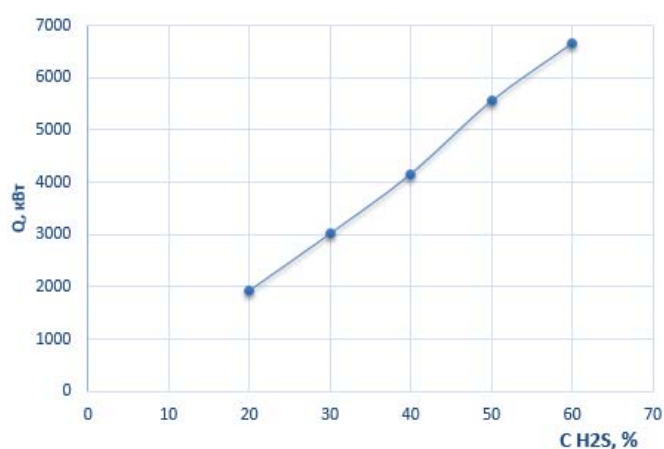


Рис. 9. Зависимость количества тепла, отводимого из слоя катализатора, от концентрации сероводорода в исходном газе

Как видно из рис. 9, при увеличении концентрации сероводорода в исходном газе значительно возрастает количества тепла, которое необходимо отводить из слоя катализатора – увеличение концентрации H_2S на каждые 10% приводит к повышению количества отводимого тепла на 1 МВт.

Таким образом, предлагаемое решение позволяет предотвратить процесс конденсации серы в реакторе прямого окисления, что обеспечивает стабильность работы установки. При этом неизбежно будет наблюдаться увеличение эксплуатационных затрат в плане повышения потребления энергии газодувкой *ГД-1*, однако потребление котловой воды, для снятия тепла из слоя катализатора в реакторе *P-1* будет снижено. Возникающие недостатки незначительны по сравнению с полученными результатами, позволяющими не только стабилизировать работу установки, но и снять ограничения по содержанию сероводорода в сырье.

Литература

1. Всемирный Банк Российской Федерации [Электронный ресурс]. URL: <https://www.vsemirnyjbank.org/ru/news/feature/2013/11/12/igniting-solutions-to-gas-flaring-in-russia> (дата обращения: 21.02.2023).
2. Добыча природного и попутного газа [Электронный ресурс]. URL: <http://minenergo.gov.ru/> (дата обращения: 21.02.2023).
3. Снытников П.В., Потемкин Д.И., Усков С.И., Курочкин А.В., Кириллов В.А., Собянин В.А. Подходы к утилизации факельных газов на газо- и нефтепромыслах // Катализ в промышленности. – 2018. – Т.18, №2. – С.16-32.
4. Мираламов Г.Ф. Каталитическая очистка природного газа и углеводородных газовых выбросов нефтехимической промышленности от сероводорода // Нефтехимия. – 2005. – Т.45, №5. – С.397-399.
5. Патент №2035210 РФ. Способ переработки сероводородсодержащего углеводородного газа / Аджиев А.Ю., Астахов В.А., Добрынкин Н.М., Исмагилов З.Р., Потапов В.Ф. и др. // Оpubл. 20.05.1995.
6. Хайруллин С.Р., Исмагилов З.Р., Пармон В.Н., Кузнецов В.В., Батуев Р.А. и др. Методы очистки коксового газа от сероводорода. Процессы утилизации H₂S. Прямое каталитическое окисление. Разработки института катализа СО РАН // Альтернативная энергетика и экология. – 2014. – №19. – С.86-106.
7. Исмагилов З.Р., Хайруллин С. Р., Керженцев М.А., Голованов А.Н., Голованов А.А., Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф., Тахаутдинов Ш.Ф., Закиев Ф.А. Реактор с кипящим слоем катализатора для процесса прямого окисления сероводорода в элементарную серу. Создание опытно-промышленной установки на Бавлинской УСО // Катализ в промышленности. – 2004. – №S. – С.50-55.
8. Патент №1627507 РФ. Способ получения элементарной серы из сероводорода / Исмагилов З.Р., Замараев К.И., Хайруллин С.Р. и др. // Б.И. – 1991. – №6.
9. Ismagilov Z. R., Khairulin S. R., Filippov A.G., Mazgarov A.M., Vil'danov A.F. Direct Heterogeneous Catalytic Oxidation of Hydrogen Sulphide for Associated Petroleum Gas Treatment // Chemistry for Sustainable Development. – 2017. – №25. – Pp.535-543.
10. Патент №2632014 РФ. Процесс окисления сероводорода / Сакаева Н.С., Кильдяшев С.П. // Б.И. – 2017. – №28.
11. Khairulin S., Kerzhentsev M., Salnikov A., Ismagilov Z.R. Direct Selective Oxidation of Hydrogen Sulfide: Laboratory, Pilot and Industrial Tests // Catalysts. – 2021. – №11. – Art.1109.

References

1. *Vsemirnyi Bank Rossiyskoy Federatsii* [World Bank of the Russian Federation]. URL: <https://www.vsemirnyjbank.org/ru/news/feature/2013/11/12/igniting-solutions-to-gas-flaring-in-russia>.
2. *Dobycha prirodnogo i poputnogo gaza* [Extraction of natural and associated gas]. URL: <http://minenergo.gov.ru>.
3. Snytnikov P.V., Potemkin D.I., Uskov S.I., Kirillov V.A., Sobyanin V.A., Kurochkin A.V. [Approaches to utilizing flare gases at oil and gas fields: a review]. *Catalysis in industry*, 2018, vol.10, no.3, pp.202-216.
4. Miralamov G.F. [A catalytic cleanup process for hydrogen sulfide removal from natural gas and refinery gaseous-hydrocarbon emissions]. *Petroleum Chemistry*, 2005, vol.45, no.5, pp.368-369.
5. Adzhiev A.Yu., Astakhov V.A., Dobrynkin N.M., Ismagilov Z.R., Potapov V.F. and oth. *Sposob pererabotki serovodorodsoderzhashchego uglevodorodnogo gaza* [Method for processing hydrogen sulfide-containing hydrocarbon gas]. Patent RF no.2035210, 1995.
6. Khayrulin S.R., Ismagilov Z.R., Parmon V.N., Kuznetsov V.V., Batuyev R.A. i dr. *Metody ochistki koksovogo gaza ot serovodoroda. Protsessy utilizatsii H₂S. Pryamoye kataliticheskoye okisleniye. Razrabotki instituta kataliza SO RAN* [Methods for purifying coke oven gas from hydrogen sulfide. H₂S recovery processes. Direct catalytic oxidation. Developments of the Institute of Catalysis SB RAS]. *Alternativnaya energetika i ekologiya* [Alternative Energy and Ecology], 2014, no.19, pp.86-106.
7. Ismagilov Z.R., Khayrulin S. R., Kerzhentsev M.A., Golovanov A.N., Golovanov A.A., Mazgarov A.M., Vil'danov A.F., Takhautdinov Sh.F., Zakiyev F.A. *Reaktor s kipyashchim sloym katalizatora dlya protsessa pryamogo okisleniya serovodoroda v elementarnuyu seru. Sozdaniye opytno-promyshlennoy ustanovki na Bavlinskoy USO* [Fluidized bed reactor for the direct oxidation of hydrogen sulfide to elemental sulfur. Creation of a pilot plant at the Bavlinskaya USO] *Kataliz v promyshlennosti* [Catalysis in Industry], 2004, no.S, pp.50-55.
8. Ismagilov Z.R., Zamaraev K.I., Khairullin S.R. and oth. *Sposob polucheniya elementarnoy sery iz serovodoroda* [Method for obtaining elemental sulfur from hydrogen sulfide]. Patent RF no.1627507, 1991.
9. Ismagilov Z. R., Khairulin S. R., Filippov A.G., Mazgarov A.M., Vil'danov A.F. [Direct Heterogeneous Catalytic Oxidation of Hydrogen Sulphide for Associated Petroleum Gas Treatment]. *Chemistry for Sustainable Development*, 2017, no.25, pp.535-543.
10. Sakaeva N.S., Kildyashev S.P. *Protsess okisleniya serovodoroda* [The process of hydrogen sulfide oxidation]. Patent RF no.2632014, 2017.
11. Khairulin S., Kerzhentsev M., Salnikov A., Ismagilov Z.R. [Direct Selective Oxidation of Hydrogen Sulfide: Laboratory, Pilot and Industrial Tests]. *Catalysts*, 2021, no.11, art.1109.

Р. Г. Савченко (к.х.н., доц.)¹, Р. М. Лиманцева (к.х.н., инж.)¹,
И. С. Пятина (инж.)², С. Р. Афонькина (к.х.н., н.с.)³

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ СОКА НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ СЕРПУХИ ВЕНЦЕНОСНОЙ (*SERRATULA CORONATA* L.)

¹ Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, лаборатория органического синтеза
450075, г. Уфа, пр. Октября, 141; e-mail: ecdysona@gmail.com, shaki-regina@yandex.ru

² Южно-Уральский ботанический сад-институт – обособленное структурное подразделение УФИЦ РАН,
лаборатория интродукции и селекции цветочных растений

450080, г. Уфа, ул. Менделеева, 195 к. 3; e-mail: katakaena@mail.ru

³ Уфимский научно-исследовательский институт медицины труда и экологии человека,
химико-аналитический отдел

450106, г. Уфа, ул. Степана Кувыкина, 94; e-mail: svetafonk1@mail.ru

R. G. Savchenko¹, R. M. Limantseva¹, I. S. Pyatina², S. R. Afonkina³

ELEMENTAL COMPOSITION OF THE JUICE OF THE AERIAL PART OF *SERRATULA CORONATA* L.

¹ Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center of RAS
141, Prospekt Oktyabrya Str., 450075, Ufa, Russia; e-mail: ecdysona@gmail.com, shaki-regina@yandex.ru

² South-Ural Botanical Garden-Institute, Ufa Federal Research Center of RAS
195/3, Mendeleeva Str., 450080, Ufa, Russia; e-mail: katakaena@mail.ru

³ Ufa Research Institute of Occupational Health and Human Ecology
94, Stepana Kuvykina Str., 450106, Ufa, Russia; e-mail: svetafonk1@mail.ru

Приведены результаты количественного и качественного анализа содержания металлов в высушенном соке из надземной части растений серпухи венценосной (*Serratula coronata* L.), собранных в Уфимском районе Республики Башкортостан в 2017–2022 гг. Изучение элементного состава (Mn, Fe, Cu, Ni, Zn, Ca, Pb, Cd, As, Hg, Cr) высушенного сока растений проводилось атомно-абсорбционным методом. Проведена количественная оценка содержания суммы экистероидов исследуемых соков. Установлено, что концентрация свинца, кадмия, мышьяка и ртути не превышает норм (ПДК), указанных в Государственной Фармакопее Российской Федерации. Выявлено уменьшение содержания некоторых элементов (марганца, меди, цинка и кальция) в связи с засухой 2021 г. В результате проведенных исследований можно заключить, что изученные растения *Serratula coronata* относятся к экологически чистому растительному сырью, природному источнику кальция.

Ключевые слова: *Serratula*; биологически активные вещества; макроэлементы; микроэлементы; ПДК; тяжелые металлы; химический состав; экистероиды.

The article presents the results of a quantitative and qualitative analysis of the content of metals in dry juice from the aerial parts of *Serratula coronata* plants collected in the Ufa region of the Republic of Bashkortostan in 2017–2022. The study of the elemental composition juice of plants of the genus *Serratula* L. was carried out by the atomic absorption method. The content of the amount of ecdysteroids in the obtained raw materials was also evaluated. It has been established that the concentration of Pb, Cd, As, Hg does not exceed the limits (MPC) specified in the State Pharmacopoeia of the Russian Federation for medicinal plants and herbal preparations. A decrease in the content of some elements (Mn, Cu, Zn, Ca) was revealed due to the drought in 2021. As a result of the research, it can be concluded that the studied plants of *Serratula coronata* belong to an environmentally friendly plant material, a natural source of calcium.

Key words: biologically active substances; chemical composition; ecdysteroids; heavy metals; macronutrients; MPC; *Serratula*; trace elements.

Авторы благодарят сотрудников ООО «ИНКИ» за предоставленные образцы высушенных соков растения *Serratula coronata* L. Работа выполнена в соответствии с федеральной программой FMRS-2022-0081. Работа выполнена в рамках программы №122033100041-9 «Биоразнообразие природных систем и растительные ресурсы России: оценка состояния и мониторинг динамики, проблемы сохранения, воспроизводства, увеличения и рационального использования».

Serratula coronata L. (серпуха венценосная) – многолетнее поликарпическое растение семейства *Asteraceae*, широко распространенное в Средней Европе, центральной части России, Кавказа, Средней Азии, Западной Сибири и Дальнего Востока. Успешно проводились работы по интродукции серпухи венценосной в качестве кормовой и технической добавки на Украине, в Томской области и в Республике Коми¹. Кроме того, благодаря присутствию в составе растения высокого содержания биологически активных компонентов², среди которых фитоэкдистероиды³, фармакологически перспективным и промышленно значимым является использование серпухи в качестве растительного сырья для их выделения. Мажорным экдистероидом растительной биологически-активной субстанции является 20-гидроксизекдизон, обладающий благодаря участию во многих обменных процессах человека⁴ физиологически полезными свойствами. Скрининг исследовательских работ, посвященных выделению экдистероидов из растительного сырья, показал высокую эффективность и технологичность в использовании для этих целей сока растения⁵. Однако при переходе к масштабированию производства сока растения более эффективным и экономичным способом его хранения является сушка сока с помощью конвективной сушилки. Высушенное таким образом сырье можно легко хранить и использовать для выделения биологически активных соединений.

При сборе фармакологического сырья важно соблюдать контроль его качества и экологической чистоты. Применение лекарственных средств, содержащих высокие концентрации токсичных тяжелых металлов, может нанести вред здоровью потребителя. Практически все тяжелые металлы необходимы для жизнедеятельности живых организмов, и накопление их в различных частях растений в предельно допустимых концентрациях – важный показатель оценки безопасности применения исследуемых растений человеком и животными^{6–9}. В этой связи, с целью оценки содержания металлов были исследованы высушенные соки надземной части растения *Serratula coronata*,

*The authors would like to thank the employees of ООО INKI for providing samples of dried juices of the plant *Serratula coronata* L. The part of the research was carried out in accordance with federal program FMRS-2022-0081. The study was carried out according to the program №122033100041-9 «Biodiversity of natural systems and plant resources of Russia: assessment of the state and monitoring of dynamics, problems of conservation, reproduction, increase and rational use».*

собранного на территории Башкирии в период 2017–2022 гг., с участием атомно-абсорбционной спектрофотометрии и проведена оценка содержания в собранном сырье количества суммы экдистероидов.

Материалы и методы

Для исследования содержания металлов были задействованы соки растения *Serratula coronata*, приготовленные из свежесобранного дикорастущего растения в начале лета и обезвоженные с помощью конвективных сушилок.

Исследования выполнены в химико-аналитическом отделе ФБУН «Уфимский НИИ медицины труда и экологии человека». Минерализация проб проводилась с применением системы микроволнового разложения Speedwave Xpert (Berghof, Германия). Пробы весом около 0.5 г помещали в тefлоновые стаканы с 8 мл концентрированной азотной кислоты и подвергали минерализации в соответствии с рекомендациями производителя. Количественное содержание элементов в образцах определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии с пламенной атомизацией (никель, хром, марганец, медь, железо, кальций, мышьяк) и с электротермической атомизацией в графитовой печи (свинец, кадмий) (AA240F; AAS GTA 120, AA240Z, Varian, Австралия).

Общая ртуть в пробах была определена с использованием анализатора ртути РА-915М с приставкой ПИРО-915+ фирмы «ЛЮМЭКС-МАРКЕТИНГ». Приставка ПИРО-915+ предназначена для термической деструкции пробы и перевода ртути в атомарное состояние пиролизом с последующим определением ртути атомно-абсорбционным методом «холодного пара» на анализаторе РА-915М. Этот метод не требует какой-либо химической предварительной обработки проб и дает точные значения для широкого диапазона концентраций ртути.

Выделение суммы экдистероидов в сухом соке осуществляли экстракцией навески сока этиловым эфиром уксусной кислоты. Для этого на-

Таблица 1

Содержание металлов (мг/кг) в составе высушенного сока *Serratula coronata*

Год сбора растения	Mn	Fe	Cu	Ni	Zn	Ca
06.2017	28.6	10.0±5.3	12.2±2.4	18.0±3.0	6.4±3.3	16657
06.2018	26.8	13.4±6.0	11.9±2.3	16.4±2.7	7.2±3.7	18065
06.2019	26.6	5.6±3.0	14.2±2.6	13.5±2.3	9.0±4.7	9591
06.2021	8.05	10.7±5.5	1.29±0.51	13.4±2.3	3.2±1.7	7265
06.2022	17.9	23.5±8.0	14.7±2.7	33.9±5.4	16.5±8.5	11962

Таблица 2

Содержание токсичных элементов (мг/кг) в составе высушенного сока *Serratula coronata*

Год сбора растения	Pb	Cd	As	Hg	Cr
06.2017	0.313±0.110	0.022±0.006	<0.01 (0.001)	0.0049±0.0020	1.26±0.58
06.2018	0.023±0.008	0.229±0.069	<0.01 (0.001)	<0.0025 (0.0001)	1.59±0.71
06.2019	0.060±0.021	0.400±0.120	<0.01 (0.010)	0.0025±0.0010	0.97±0.46
06.2021	0.206±0.072	<0.01 (0.001)	<0.01 (0.001)	<0.0025 (0.0016)	0.57±0.30
06.2022	0.050±0.018	<0.01 (0.001)	<0.01 (0.001)	<0.0025 (0.0009)	0.18±0.04
ПДК	6.0	1.0	0.5	0.1	-

веску сока (10 г) растворяли в 100 мл дистиллированной воды и трижды экстрагировали этилацетатом (200 мл). Объединенные экстракты упарили. Сухой остаток анализировали методами ТСХ и ВЭЖХ с использованием метки – коммерческого 20-гидроксизидизона (Merck).

Результаты и их обсуждение

Микроэлементы (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni и Zn) участвуют практически во всех процессах, проходящих в растительной клетке: энергетическом обмене, первичном и вторичном метаболизме, гормональной регуляции, передаче сигнала и др. Следует также отметить, что 25–50 % всех растительных белков работают только в присутствии ионов металлов¹⁰, из них наибольшее количество (более 1200) функционально связаны с цинком¹¹. Кроме того, некоторые металлы-микроэлементы присутствуют в качестве кофакторов в молекулах целого ряда ферментов. Обычно концентрации микроэлементов в растениях невелики (0.001% от сухой массы и ниже), но при повышении их уровня в окружающей среде они становятся токсичными для живых организмов¹².

Металлы, переменной валентности, содержащиеся в растениях, выполняют две важные функции: участвуют в окислительно-восстановительных реакциях и входят в состав различных ферментов. Так, медь участвует в фотосинтезе, является донором электронов и входит в состав белка – пластоцианина, также участвующего в фотосинтезе¹³. Марганец способствует расщеплению воды в процессе фотосинтеза, цинк повышает активность фермента хлорофиллазы и участвует в метаболических процессах растения¹⁴. Никель – важный

элемент для функционирования растения, а уреазы – фермент с его содержанием – участвует в азотистом обмене. Наличие кальция очень важно для растения, ионы Ca^{2+} выполняют важнейшие функции в клеточном сигналинге, являются «скелетом» растения, собирая клетки. Содержание этого металла в растении составляет 0.1–5 % от сухого веса¹⁵. Установлено, что ионы Cu^{2+} индуцируют накопление ионов кальция и активацию кальций-зависимой протеинкиназы в корнях риса¹⁶.

Содержание вышеперечисленных металлов в высушенном соке серпухи не превышает значений допустимых границ, вызывающих токсический эффект при применении¹⁷, а также свидетельствует о сохранении минерального состава при выделении из растения. Стоит отметить рекордное количество кальция, содержащегося в высушенном соке, в сотни раз превышающее количество других металлов (табл. 1). Близкими по значениям содержания Ca^{2+} являются сыр пармезан и семена кунжута.

Следует отметить, что 2021 год был для региона сбора аномальным с ранней, засушливой весной, что сказалось на его минеральном составе, особенно это отразилось на содержании Mn, Cu, Zn и Ca.

В отличие от содержания необходимых металлов, влияющих на процессы развития и роста растения, тяжелые металлы, не являющиеся микроэлементами, среди которых важнейшие загрязнители окружающей среды – Cd, Hg и Pb, негативно отражаются на здоровье растения даже в относительно невысоких концентрациях^{18, 19}. Было установлено, что содержание токсичных металлов в высушенных соках серпухи (табл. 2) не превышает предельно допустимые концентрации, при-

нятые для лекарственных растений и растительных препаратов²⁰, и практически не зависит от количества выпавших в сезоне осадков.

Тяжелые металлы относятся к группе рассеянных элементов и загрязнение почв ими носит в основном антропогенный характер. Согласно регламенту предельно допустимых концентраций токсичных элементов, содержание их не превышает нормативного значения.

В последнее время активно исследуются механизмы взаимозависимости минерального состава растения, фитогормонов²¹ и брассиностероидов²², которые поддерживают жизненный ресурс растения в неблагоприятных условиях. В этом отношении экидистероиды в растении выполняют защитную функцию от насекомых-фитофагов³. При анализе содержания экидистероидов в соках *Serratula coronata* на было установлено, что их количество не зависит от содержания металлов (табл. 3).

Таблица 3

**Количественное содержание суммы
экидистероидов в высушенном соке
*Serratula coronata***

Год сбора	Содержание экидистероидов, %
2017	7.8
2018	6.0
2019	6.2
2021	6.4
2022	10.8

Таким образом, в результате впервые проведенной атомно-абсорбционной спектрофотометрии, установлено количественное и качественное содержание металлов в составе высушенного сока надземной части растения *Serratula coronata*. Выявлен факт уменьшения содержания металлов (Mn, Cu, Zn, Ca), опосредованный сезонной аномалией (засухой) 2021 г. Определено, что содержание токсичных элементов (Pb, Cd, As, Hg) во всех изученных образцах не превышает норм, рекомендованных отечественной фармакопеей. Выполненные исследования позволяют отнести растения серпухи венценой, собранные в Уфимском районе Башкирии, к экологически чистому лекарственному сырью, богатому источнику кальция.

Литература

1. Володин В.В., Орлова И.В., Носов А.М., Смоленская И.Н. Фитоэкидистероиды. – Сыктывкар: Коми НЦ РАН, 2003. – 250 с.
2. Комиссарова Е.Ю., Вандышев В.В., Мирошникова Е.А., Терехин А.А., Климакин Г.И. Фармакогностическое изучение плодов серпухи венценой // Вестник РУДН. Сер. Агрономия и животноводство. – 2014. – №3. – С.20-28.
3. Ахрем А.А., Ковганко Н.В. Экидистероиды: Химия и биологическая активность. – Минск: Наука и техника, 1989. – 325 с.
4. Savchenko R.G., Veskina N.A., Odinokov V.N., Benkovskaya G.V., Parfenova L.V. Ecdysteroids: isolation, chemical transformations, and biological activity // Phytochem. Rev. – 2022. – V.21. – Pp.1445-1486.
5. Odinokov V.N., Galyautdinov I.V., Nedopekin D.V., Khalilov L.M., Shashkov A.S., Kachala V.V. Phytoecdysteroids from the juice of *Serratula coronata* L. (Asteraceae) // Insect Biochem. Mol. Biol. – 2002. – Pp.161-165.
6. Пятина И. С., Бастамова Р. И., Реут А. А., Сафиуллина Л. М., Шакурова Э. Р. Исследование элементного состава растений рода *Hemerocallis* L., произрастающих на территории Республики Башкортостан // Вестник Башкирского университета. – 2021. – Т.26, №4. – С.944-949.
7. Пятина И.С., Реут А.А., Афонькина С.Р., Шакурова Э.Р. Минеральный состав цветков и стеблей некоторых представителей рода *Hemerocallis* L. Вестник Башкирского университета. 2022. Т. 27. №4. С. 897-903.
8. Drava G., Iobbi V., Govaerts R., Minganti V., Copetta A., Ruffoni B., Bisio A. Trace elements in edible flowers

References

1. Volodin V.V., Orlova I.V., Nosov A.M., Smolenskaya I.N. *Fitoekdisteroidy* [Phytoecdysteroids]. Syktyvkar, Komi NC RAN Publ., 2003, 250 p.
2. Komissarova E.Yu., Vandysh V.V., Miroshnikova E.A., Terekhin A.A., Klimakhin G.I. *Farmakognosticheskoe izuchenie plodov serpukhi ventsenosnoy* [Pharmacognostical study of fruits of *Serratula coronata*]. *Vestnik RUDN. Ser. Agronomiya i zhivotnovodstvo* [Bulletin of RUDN University. Ser. Agronomy and Livestock], 2014, no.3, pp.20-28.
3. Akhrem A.A., Kovganko N.V. *Ekdisteroidy: khimiya i biologicheskaya aktivnost'* [Ecdysteroids: Chemistry and biological activity]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1989, 325 p.
4. Savchenko R.G., Veskina N.A., Odinokov V.N., Benkovskaya G.V., Parfenova L.V. [Ecdysteroids: isolation, chemical transformations, and biological activity]. *Phytochem. Rev.*, 2022, vol.21, pp.1445-1486.
5. Odinokov V.N., Galyautdinov I.V., Nedopekin D.V., Khalilov L.M., Shashkov A.S., Kachala V.V. [Phytoecdysteroids from the juice of *Serratula coronata* L. (Asteraceae)]. *Insect Biochem. Mol. Biol.*, 2002, pp.161-165.
6. Pyatina I. S., Bastamova R. I., Reut A. A., Safiullina L. M., Shakurova E. R. *Issledovanie elementnogo sostava rasteniy roda Hemerocallis L., proizrastayushchikh na territorii Respubliki Bashkortostan* [Study of elemental composition of genus *Hemerocallis* L. plants growing on the territory of the Republic of Bashkortostan]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of the Bashkir University], 2021, vol.26, no.4, pp.944-949.
7. Pyatina I.S., Reut A.A., Afonkina S.R., Shakurova E.R. *Mineral'nyi sostav tsvetkov i stebley nekotorykh predstaviteley roda Hemerocallis L.* [Mineral

- from Italy: further insights into health benefits and risks to consumers // *Molecules*.– 2020.– V.25.– P. 2891.
9. dos Santos A.M.P., Silva E.F.R., dos Santos W.N.L., da Silva E.G.P., dos Santos L.O., da Santos B.R., da Sauthier M.C., dos Santos W.P.C. Evaluation of minerals, toxic elements and bioactive compounds in rose petals (*Rosa spp.*) using chemometric tools and artificial neural networks // *Microchem. J.*– 2018.– V.138.– Pp.98-108.
 10. Blindauer C.A., Schmid R. Cytosolic metal handling in plants: determinants for zinc specificity in metal transporters and metallothioneins // *Metallomics*.– 2010.– V.2.– Pp.510-529.
 11. Husted S., Persson D.P., Laursen K.H. Review: The role of atomic spectrometry in plant science // *J. Anal. At. Spectrom.*– 2011.– V.26.– Pp.52-79.
 12. Williams L., Salt D.E. The plant ionome coning into focus // *Curr. Opin. Plant Biol.*– 2009.– V.12, №3.– Pp.247-249.
 13. Ouzounidou G. Copper induced changes on growth, metal content and photosynthetic functions of *Alyssum montanum* L. plants. // *Environ. Exp. Bot.*– 1994.– №34.– Pp.165-172.
 14. Cakmak I., Marschner H. Effect of zinc nutritional status on activities of superoxide radical and hydrogen peroxide scavenging enzymes in bean leaves / In: Barrow N.J. (eds) *Plant Nutrition – from Genetic Engineering to Field Practice. Developments in Plant and Soil Sciences*.– 1993.– V.54.– Springer, Dordrecht.– Pp. 133-137.
 15. White P.J., Broadley M.R. Calcium in plants // *Ann Bot.*– 2003.– V.92, №4.– Pp.487-511.
 16. Yeh C-M., Chen P-S., Huang H-J. Distinct signalling pathways for indication of MAP kinase activities by cadmium and copper in rice roots // *J. Exp. Bot.*– 2007.– V.58, №3.– Pp.659-671.
 17. Annan K., Kojo A.I., Cindy A., Samuel A., Tunkumgnen B.M. Profile of heavy metals in some medicinal plants from Ghana commonly used as components of herbal formulations // *Pharm Res.*– 2010.– V.2, №1.– Pp.41-44.
 18. Башкин В.Н., Касимов Н.С. Биогеохимия.– М.: Научный мир, 2004.– 648 с.
 19. Hassan Z., Aarts M.G.M. Opportunities and feasibilities for biotechnological improvement of Zn, Cd or Ni tolerance and accumulation in plants // *Environ. Exp. Biol.*– 2011.– V.72.– Pp.53-63.
 20. ОФС.1.5.3.0009.15. Определение содержания тяжелых металлов и мышьяка в лекарственном растительном сырье и лекарственных растительных препаратах. Государственная фармакопея РФ. XIV изд. Т. II.– М., 2018.– С. 2370-2382.
 21. Singh R.P., Tripathi R.D., Sinha S.K. Response of higher plants to lead contaminated environment // *Chemosphere*.– 1997.– V.34.– Pp.2467-2493.
 22. Villers F., Jourdain A., Bastien O. Evidence for functional interaction between brassinosteroids and cadmium response in *Arabidopsis thaliana* // *J. Exp. Bot.*– 2012.– V.63, №3.– Pp.1185-1200.
 - composition of flowers and stems of some representatives of the genus *Hemerocallis* L.]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of the Bashkir University], 2022, vol.27, no.4, pp.897-903.
 8. Drava G., Iobbi V., Govaerts R., Minganti V., Copetta A., Ruffoni B., Bisio A. [Trace elements in edible flowers from Italy: further insights into health benefits and risks to consumers]. *Molecules*, 2020, vol.25, p.2891.
 9. dos Santos A.M.P., Silva E.F.R., dos Santos W.N.L., da Silva E.G.P., dos Santos L.O., da Santos B.R., da Sauthier M.C., dos Santos W.P.C. [Evaluation of minerals, toxic elements and bioactive compounds in rose petals (*Rosa spp.*) using chemometric tools and artificial neural networks]. *Microchem. J.*, 2018, vol.138, pp.98-108.
 10. Blindauer C.A., Schmid R. [Cytosolic metal handling in plants: determinants for zinc specificity in metal transporters and metallothioneins]. *Metallomics*, 2010, vol.2, pp.510-529.
 11. Husted S., Persson D.P., Laursen K.H. [Review: The role of atomic spectrometry in plant science]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, vol.26, pp.52-79.
 12. Williams L., Salt D.E. [The plant ionome coning into focus]. *Curr. Opin. Plant Biol.*, 2009, vol.12, no.3, pp.247-249.
 13. Ouzounidou G. [Copper induced changes on growth, metal content and photosynthetic functions of *Alyssum montanum* L. plants]. *Environ. Exp. Bot.*, 1994, no.34, pp.165-172.
 14. Cakmak I., Marschner H. [Effect of zinc nutritional status on activities of superoxide radical and hydrogen peroxide scavenging enzymes in bean leaves]. In: Barrow N.J. (eds) *Plant Nutrition – from Genetic Engineering to Field Practice. Developments in Plant and Soil Sciences*, 1993, vol.54, Springer, Dordrecht, pp. 133-137.
 15. White P.J., Broadley M.R. [Calcium in plants]. *Ann Bot.*, 2003, vol.92, no.4, pp.487-511.
 16. Yeh C-M., Chen P-S., Huang H-J. [Distinct signalling pathways for indication of MAP kinase activities by cadmium and copper in rice roots]. *J. Exp. Bot.*, 2007, vol.58, no.3, pp.659-671.
 17. Annan K., Kojo A.I., Cindy A., Samuel A., Tunkumgnen B.M. [Profile of heavy metals in some medicinal plants from Ghana commonly used as components of herbal formulations]. *Pharm Res.*, 2010, vol.2, no.1, pp.41-44.
 18. Bashkin V.N., Kasimov N.S. *Biogeochemiya* [Biogeochemistry]. Moscow, Nauchnyi mir Publ., 2004, 648 p.
 19. Hassan Z., Aarts M.G.M. [Opportunities and feasibilities for biotechnological improvement of Zn, Cd or Ni tolerance and accumulation in plants]. *Environ. Exp. Biol.*, 2011, vol.72, pp.53-63.
 20. ОФС.1.5.3.0009.15. *Opredelenie soderzhaniya tjazhelykh metallov i mysh'yaka v lekarstvennom rastitel'nom syr'e i lekarstvennykh rastitel'nykh preparatakh* [Determination of heavy metals and arsenic in medicinal plants and herbal medicinal products]. *Gosudarstvennaya farmakopeya RF* [State Pharmacopeia of the Russian Federation]. Moscow, 2018, ed. XIV, vol.2, pp.2370-2382.
 21. Singh R.P., Tripathi R.D., Sinha S.K. [Response of higher plants to lead contaminated environment]. *Chemosphere*, 1997, vol.34, pp.2467-2493.
 22. Villers F., Jourdain A., Bastien O. [Evidence for functional interaction between brassinosteroids and cadmium response in *Arabidopsis thaliana*]. *J. Exp. Bot.*, 2012, vol.63, no.3, pp.1185-1200.

С. А. Торосян (к.х.н., с.н.с.), З. Ф. Нуриахметова (м.н.с.), Ф. А. Гималова (д.х.н., проф., в.н.с.)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ 4Н-ТИЕНО[3,2-*b*]ПИРРОЛ-5-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук, лаборатория синтеза низкомолекулярных биорегуляторов
450054, г. Уфа, пр. Октября, 71; e-mail: fangim@anrb.ru

S. A. Torosyan, Z. F. Nuriakhmetova, F. A. Gimalova

ELECTROCHEMICAL AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF 4H-THIENO[3,2-*b*]PYRROLE-5-CARBOXYLIC ACID DERIVATIVES

Ufa Institute of Chemistry of Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences
69, Prospekt Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia; e-mail: fangim@anrb.ru

Изучены электрохимические и фотофизические свойств 4-метил-, аллил-, пропаргил- и бензилпроизводных 4Н-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоновой кислоты методами циклической вольтамперометрии, электронной спектроскопии. Показана возможность регулирования электронных свойств потенциальных органических фотоактивных материалов подбором электроноакцепторных или электронодонорных заместителей у атома азота 4Н-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоновой кислоты. Полученные экспериментальные данные подтверждены квантово-химическими расчетами с помощью метода теории функционала плотности (DFT).

Ключевые слова: метод теории функционала плотности; метод циклической вольтамперометрии; 4Н-производные 4Н-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоновой кислоты; электроноакцепторные и электронодонорные заместители, электрохимические и фотофизические свойства.

Работа выполнена по теме №122031400261-4 госзадания УФИХ УФИЦ РАН.

Производные метиловых и этиловых эфиров 4Н-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоновой кислоты представляют интерес в поиске биоактивных структур с тиенопирроловым кором¹, а также как базисные матрицы в синтезе π -сопряженных конденсированных систем для оптоэлектроники^{2,3}.

Кроме того, при исследовании новых разрабатываемых функционально замещенных производ-

In this work the electrochemical and photophysical properties of 4-methyl-, allyl-, propargyl-, and benzyl derivatives of 4H-thieno[3,2-*b*]pyrrole-5-carboxylic acid were studied. The possibility of controlling the electronic properties of organic photoactive materials by selecting substituents in thieno[3,2-*b*]pyrroles with electron-withdrawing or electron-donating properties has been demonstrated. The experimental data by theoretical calculations using the density functional theory (DFT) method are confirmed.

Key words: cyclic voltammetry method; 4N-derivatives of 4H-thieno[3,2-*b*]pyrrole-5-carboxylic acid; electrochemical and photophysical properties; electron-withdrawing and electron-donating substituents oxidation potentials.

The work was done with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of Russia within the basic part of the state task in the field of scientific activity (reg. no.122031400261-4).

ных тиенопирролов особое внимание уделяется изучению электрохимических и электрофизических показателей. Основная задача, решаемая электрохимическими методами, сводится к определению потенциалов восстановления и окисления как меры энергии граничных орбиталей сольватированных молекул, и оценке устойчивости продуктов электронного переноса. Большинство публикаций в обсуждаемой области посвящено вольтамперометрическому изучению про-

Дата поступления 30.03.23

цессов окисления (например, в ^{4, 5}). Потенциалы окисления являются своеобразной «дактилоскопической» особенностью производных тиенопирролов. В связи с этим, закономерный интерес к подобным характеристикам обусловлен их широким практическим применением.

Ранее нами были синтезированы разнообразные N-алкилированные производные метилового эфира 4Н-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоновой кислоты **1**, гидролиз которых действием LiOH в ТГФ приводит к кислотам **2a-d** (схема 1) ^{6,7}.

Влияние электронодонорных или электроноакцепторных функциональных групп на свойства синтезированных кислот **2a-d** тиенопирролового ряда оценивали исходя из полученных методом циклической вольтамперометрии величин потенциалов окисления. Приведенные на рис. 1 циклические вольтамперограммы для производных 4Н-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоновой кислоты проявляют общность электрохимического хода.

Несимметричные аддукты (**2a-d**) показали одноэлектронную стадию восстановления с прак-

тически необратимыми волнами (их восстановление затрудняется эффективным сопряжением с сильными донорами тиенопиррола). Максимум окисления на вольтамперограммах отвечает окислению пиррольного атома азота. Пик окисления для N-метилпроизводного **2a** показал более низкое значение потенциала, чем для включающих ненасыщенную >C=C< связь соединений **2b, 2d**.

Величина начала окисления (E_{ox}^{onset}) смещается в сторону уменьшения значения потенциала в ряду **2c**→**2d**→**2b**→**2a**, четко отражая различия в донорной или акцепторной способностях заместителей у атома азота 4Н-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоновой кислоты **1**. Например, для электронодонорной CH₃ группы в соединении **2a** (–0.71 В), начало окисления катодно смещено по сравнению с электроноакцепторными аллильным и пропаргильным заместителями **2b** (–0.75 В), **2c** (–0.78 В) и бензильным заместителем **2d** (–0.76 В) (табл. 1).

Введение в структуру тиенопиррола электронодонорных заместителей, обуславливающих катодные отклонения показателей E_{ox}^{onset} , в свою

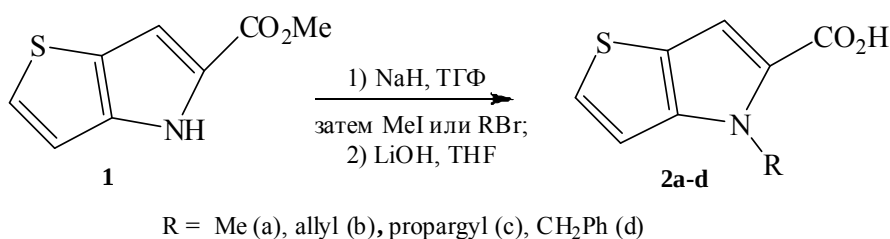


Схема 1

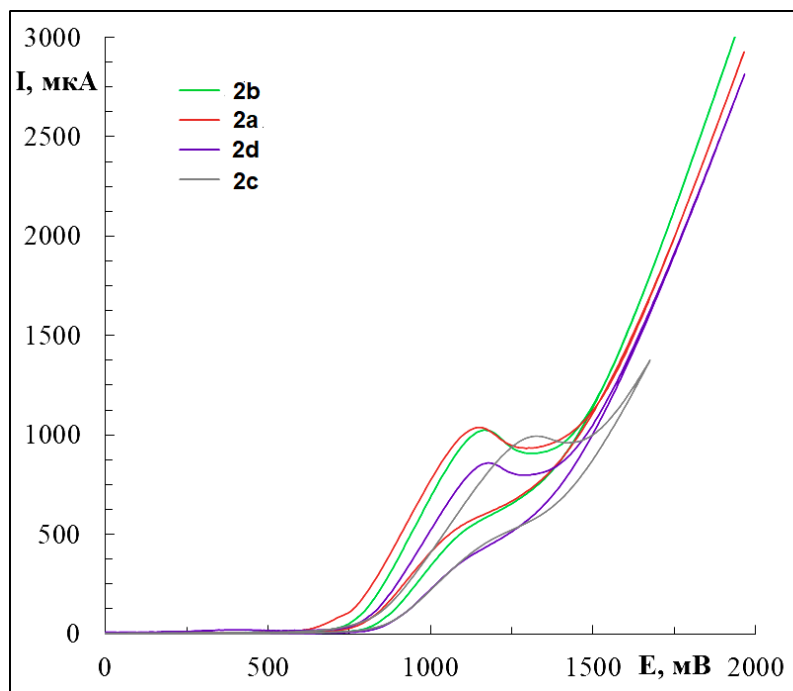


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы производных 4Н-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоновой кислоты (**2a-d**) (*o*-DCB, 0.1 М Bu₄NPF₆, отн. Fc/Fc⁺)

очередь, приводит к повышению верхнего заполненного состояния НОМО, который рассчитывается из следующего уравнения:

$$E_{\text{НОМО}} = -(E_{\text{ox}}^{\text{onset}} + 4.8)^8.$$

В свою очередь, нижнее свободное состояние *LUMO* соединений определяют по краю полосы поглощения в электронных спектрах ${}^dE_{\text{LUMO}} = (E_{\text{НОМО}} - E_{\text{gap}}^{\text{Opt}})$, где оптическую щель $E_{\text{gap}}^{\text{Opt}}$ находят из минимальной энергии ($h\nu$) фотонов, которые поглощаются материалами.

Рассмотрение УФ-видимых спектров поглощения производных 4N-тиено[3,2-b]пиррол-5-карбоновой кислоты **2a-d** в растворе ацетонитрила показало, что во всех случаях имеет место сходство спектров поглощения с максимумами длин волн при 287–288 нм, следовательно, и величины

оптической щели $E_{\text{gap}}^{\text{Opt}}$, оцененной по пику поглощения УФ-видимой области (рис. 2, табл. 1).

Необходимо отметить, что все рассматриваемые производные 4N-тиено[3,2-b]пиррол-5-карбоновой кислоты (**2a-d**) имеют низколежащее энергетическое состояние *HOMO* и относительно большую ширину запрещенной щели $E_{\text{gap}}^{\text{Opt}}$, что придает стабильность и устойчивость к окружающей среде и делает эти молекулы жизнеспособными претендентами на роль компонентов в электронных системах.

С целью подтверждения экспериментально изученных электронных свойств производных тиенопирролов нами проведены теоретические (квантово-химические) расчеты с помощью метода теории функционала плотности (DFT).

Таблица 1

Электрохимические и фотофизические параметры для производных 4N-тиено[3,2-b]пиррол-5-карбоновой кислоты (2a-d) (потенциалы приведены относительно стандартного потенциала редокс-системы Fc/Fc⁺)

Соединение	Экспериментальные данные					Расчетные данные ^f , эВ			
	$E_{\text{ox}}^{\text{onset a}}$, В	E_{pa}^b , В	$E_{\text{НОМО}}^c$, эВ	E_{LUMO}^d , эВ	$E_{\text{gap}}^{\text{Opt e}}$, эВ	$E_{\text{НОМО}}$	E_{LUMO}	СЭ	$E_{\text{gap}}^{\text{DFT g}}$
2a	0.71	1.13	-5.51	-1.20	4.31	-5.70	-1.14	2.07	4.56
2b	0.75	1.16	-5.55	-1.24	4.31	-5.72	-1.17	2.10	4.55
2c	0.78	1.32	-5.58	-1.26	4.32	-5.79	-1.23	2.17	4.56
2d	0.76	1.17	-5.56	-1.25	4.31	-5.74	-1.15	2.11	4.59

^a $E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$ – начальный потенциал окисления, В; ^b E_{pa} – пиковый потенциал окисления, В; ^c $E_{\text{НОМО}} = -(E_{\text{ox}}^{\text{onset}} + 4.8)$, эВ; ^d $E_{\text{LUMO}} = (E_{\text{НОМО}} - E_{\text{gap}}^{\text{Opt}})$, эВ; ^e $E_{\text{gap}}^{\text{Opt}}$ – оптическая щель, рассчитывается на основании электронного спектра поглощения; ^f – базисный набор B3LYP/6-31G(d); ^g $E_{\text{gap}}^{\text{DFT}}$ – энергетическая щель

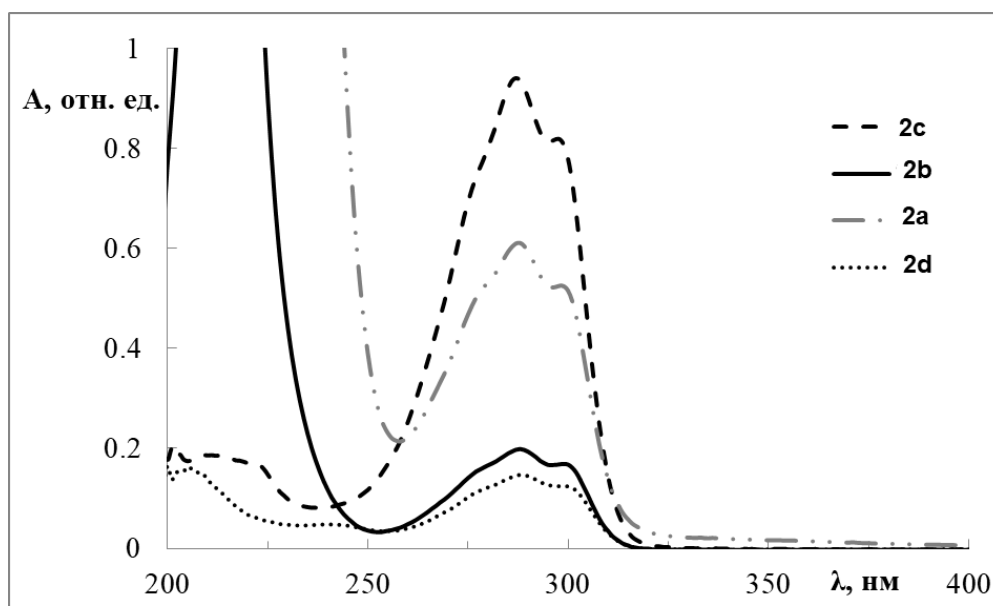


Рис. 2. Электронные спектры поглощения производных 4N-тиено[3,2-b]пиррол-5-карбоновой кислоты (2a-d), зарегистрированные в ацетонитриле

Материалы и методы исследования

Опубликован целый ряд научных работ, в которых метод DFT привлекали с целью прогноза численных показателей сродства к электрону (СЭ) или потенциала ионизации для широкого набора молекул, используемых в органической фотоэлектронике^{9,10}. Корректное описание величины СЭ, геометрических характеристик, воспроизводимости межатомных расстояний изученных нами соединений удалось установить, применяя валентно-расщепленный базис V3LYP/6-31G(d). Смысл расчетов состоял в установлении оптимального электронного строения в нейтральном и анионном состояниях, энергетических уровней и границы молекулярных орбиталей. Согласно теореме Купманса, величину E_{LUMO} , использующуюся в качестве количественной меры акцепторных характеристик, приравнивают к численному значению СЭ.

Обсуждение результатов

Рассчитанные теоретически значения СЭ для производных 4Н-тиено[3,2-б]пиррол-5-карбоновой кислоты **2a-d** выявляют возрастание акцепторных свойств в ряду **2a** (2.07 эВ)→**2b** (2.10 эВ)→**2d** (2.11 эВ)→**2c** (2.17 эВ), что в нашем случае согласуется с эмпирическими показателями, полученными из данных циклической вольтамперометрии (табл. 1). Так, введение электроноакцепторных заместителей при атоме азота в тиенопирроловом фрагменте (например, введение бензильной, алкенильной групп) приводит к увеличению сродства к электрону молекул, в то время, как электронодонорные заместители (метильная в **2a**) проявляют обратный эффект.

Вычисленные значения энергетической щели E_{gap}^{DFT} подобны соответствующим величинам оптических щелей E_{gap}^{DFT} . Однако известно, что рассчитанная ширина запрещенной зоны E_{gap}^{DFT} , как правило, всегда больше, чем полученная эмпирически¹¹, что имело место и в наших исследованиях при использовании валентно-рас-

щепленного базиса V3LYP/6-31G(d). Так, на рис. 3 продемонстрирована энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей $LUMO$ и $HOMO$ для соединений **2a-d**. Несмотря на то, что абсолютные значения граничных молекулярных орбиталей и величина энергетической щели E_{gap}^{DFT} , рассчитанные теоретически и найденные экспериментально, незначительно разнятся, тем не менее, их относительные величины остаются постоянными.

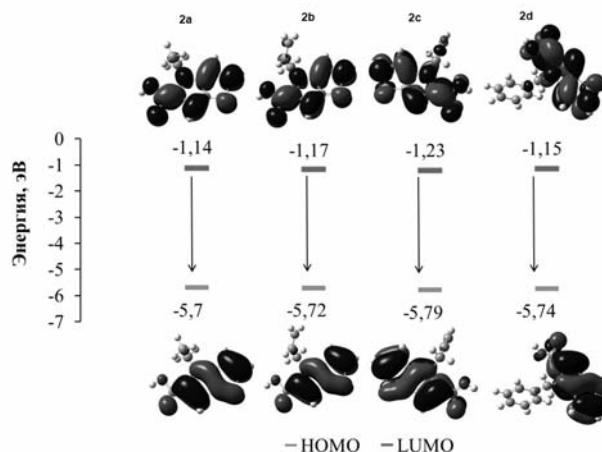


Рис. 3. Проекция распределения плотности граничных молекулярных орбиталей и величин энергетических для производных 4Н-тиено[3,2-б]пиррол-5-карбоновой кислоты **2a-d** (приближение V3LYP/6-31G(d))

Таким образом, произведенные комплексные исследования электрохимических и фотофизических свойств производных 4Н-тиено[3,2-б]пиррол-5-карбоновой кислоты **2a-d** позволяют расположить соединения согласно их уменьшающейся акцепторной способности в приведенный ряд: **2c**→**2d**→**2b**→**2a**. Продемонстрированные примеры указывают на возможность регулирования электронных параметров органических фотоактивных материалов с использованием методов структурного дизайна и органического синтеза. Подбор заместителей в тиенопирролах с электроноакцепторными или электронодонорными свойствами дает возможность настраивать параметры полученных соединений.

Литература

1. Ching K.-Ch., Kam Y.-W., Merits A., Ng L. F. P., Chai C. L. L. Trisubstituted Thieno[3,2-b]pyrrole 5-Carboxamides as Potent Inhibitors of Alphaviruses // J. Med. Chem. – 2015. – V.58. – Pp.9196-9213.
2. Patil A.O., Heeger A.J., Wudl F. Optical properties of conducting polymers // Chem. Rev. – 1988. – V.88. – Pp.183 - 200.
3. Jones C., Boudinet D., Xia Y., Denti M., Das A., Facchetti A. Driver T.G. Synthesis and Properties of Semiconducting Bispyrrolothiophenes for Organic Field-Effect Transistors // Chem. Eur. J. – 2014. – V.20, №20. – Pp.5938-5945.

References

1. Ching K.-Ch., Kam Y.-W., Merits A., Ng L. F. P., Chai C. L. L. [Trisubstituted Thieno[3,2-b]pyrrole 5-Carboxamides as Potent Inhibitors of Alphaviruses]. J. Med. Chem., 2015, vol.58, pp.9196-9213.
2. Patil A.O., Heeger A.J., Wudl F. [Optical properties of conducting polymers]. Chem. Rev., 1988, vol.88, pp.183-200.
3. Jones C., Boudinet D., Xia Y., Denti M., Das A., Facchetti A. Driver T.G. [Synthesis and Properties of Semiconducting Bispyrrolothiophenes for Organic Field-Effect Transistors]. Chem. Eur. J., 2014, vol.20, no.20, pp.5938-5945.

4. Ghosh S., Bedi A., Zade S.S. Thienopyrrole and selenophenopyrrole donor fused with benzotriazole acceptor: Microwave assisted synthesis and electrochemical polymerization // *RSC Advances*.– 2015.– V.5.– Pp.5312-5320.
5. Kato S.-I., Furuya T., Kobayash, A., Nitani M., Ie Y., Aso Y., Yoshihara T., Tobita S., Nakamura Y. π -Extended thiadiazoles fused with thienopyrrole or indole moieties: Synthesis, structures, and properties // *Journal of Organic Chemistry*.– 2012.– V.77.– Pp.7595-7606.
6. Torosyan S.A., Nuriakhmetova Z.F., Gimalova F.A., Miftakhov M.S., Zagitov V.V. New 4H-thieno[3,2-b]pyrrole-5-carboxamides // *Chemistry of heterocyclic compounds*.– 2018.– V.54, №8.– Pp.819-822.
7. Торосян С.А., Загитов В.В., Гималова Ф.А., Ерастов А.С., Мифтахов М.С. Синтез N-замещенных производных метил 4H-тиено[3,2-b]пиррол-5-карбоксилата // *ЖОрХ*.– 2018.– Т.54, №6.– С.909-913.
8. Pommerehne J., Vestweber H., Guss W., Mahrt R.F., Porsch M., Daub J. Efficient two layer leds on a polymer blend basis // *Advanced Materials*.– 1995.– V.7.– Pp.551-554.
9. Djurovich P.I., Mayo E.I., Forrest S.R., Thompson M.E. Measurement of the lowest unoccupied molecular orbital energies of molecular organic semiconductors // *Organic Electronics*.– 2009.– V.10.– Pp.515-520.
10. Nayak P.K., Periasamy N. Calculation of electron affinity, ionization potential, transport gap, optical band gap and exciton binding energy of organic solids using 'solvation' model and DFT // *Organic Electronics*.– 2009.– V.10.– Pp.1396-1400.
11. Darvish Ganji M., Tajbakhsh M., Kariminasab M., Alinezhad H. Tuning the LUMO level of organic photovoltaic solar cells by conjugately fusing graphene flake: a DFT-B3LYP study // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*.– 2016.– V.81.– Pp.108-115.
4. Ghosh S., Bedi A., Zade S.S. [Thienopyrrole and selenophenopyrrole donor fused with benzotriazole acceptor: Microwave assisted synthesis and electrochemical polymerization]. *RSC Advances*, 2015, vol.5, pp.5312-5320.
5. Kato S.-I., Furuya T., Kobayash, A., Nitani M., Ie Y., Aso Y., Yoshihara T., Tobita S., Nakamura Y. [π -Extended thiadiazoles fused with thienopyrrole or indole moieties: Synthesis, structures, and properties]. *Journal of Organic Chemistry*, 2012, vol.77, pp.7595-7606.
6. Torosyan S.A., Nuriakhmetova Z.F., Zagitov V.V., Gimalova F.A., Miftakhov M.S. [New 4H-thieno[3,2-b]pyrrole-5-carboxamides]. *Chemistry of heterocyclic compounds*, 2018, vol.54, no.8, pp.819-822.
7. Torosyan S.A., Gimalova F.A., Zagitov V.V., Erastov A.S., Miftakhov M.S. [Synthesis of N-Substituted Methyl 4H-Thieno[3,2-b]pyrrole-5-carboxylates]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2018, vol.53, no.6, pp.912-917.
8. Pommerehne J., Vestweber H., Guss W., Mahrt R.F., Porsch M., Daub J. [Efficient two layer leds on a polymer blend basis]. *Advanced Materials*, 1995, vol.7, pp.551-554.
9. Djurovich P.I., Mayo E.I., Forrest S.R., Thompson M.E. [Measurement of the lowest unoccupied molecular orbital energies of molecular organic semiconductors]. *Organic Electronics*, 2009, vol.10, pp.515-520.
10. Nayak P.K., Periasamy N. [Calculation of electron affinity, ionization potential, transport gap, optical band gap and exciton binding energy of organic solids using 'solvation' model and DFT]. *Organic Electronics*, 2009, vol.10, pp.1396-1400.
11. Darvish Ganji M., Tajbakhsh M., Kariminasab M., Alinezhad H. [Tuning the LUMO level of organic photovoltaic solar cells by conjugately fusing graphene flake: a DFT-B3LYP study]. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2016, vol.81, pp.108-115.

Е. Ф. Королева (асп.)¹, К. А. Пупыкина (д.фарм.н., проф.)¹, И. В. Михайлова (д.б.н., доц.)²

МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ТРАВЫ ЯРУТКИ ПОЛЕВОЙ (*THLASPI ARVENSE* L.) РАЗЛИЧНЫХ МЕСТ ПРОИЗРАСТАНИЯ

¹ Башкирский государственный медицинский университет Минздрава России,
кафедра фармакогнозии с курсом ботаники и основ фитотерапии
450008, г. Уфа, ул. Ленина, д. 3; e-mail: pupykinaka@gmail.com

² Оренбургский государственный медицинский университет,
кафедра фармацевтической химии
460000, г. Оренбург, ул. Советская, д. 6; e-mail: mikhailova74@yandex.ru

E. F. Koroleva¹, K. A. Pupykina¹, I. V. Mikhailova²

MICROELEMENT COMPOSITION OF HERBA *THLASPI ARVENSE* L. OF VARIOUS GROWING PLACES

¹ Bashkir State Medical University
3, Lenina Str., 450008, Ufa, Russia; e-mail: pupykinaka@gmail.com

² Orenburg State Medical University
6, Sovetskaya Str., 460000, Orenburg, Russia; e-mail: mikhailova74@yandex.ru

Анализ результатов определения микроэлементного состава травы ярутки полевой показал, что наибольшее содержание таких эссенциальных микроэлементов, как Cu отмечалось в траве ярутки полевой, собранной в Иркутской области и Уфимском районе РБ; Zn – в сырье Стерлибашевского района РБ и в Краснодарском крае; Fe – в сырье Ростовской области и из Барнаула; Mn и Co – в сырье из Республики Крым и Ростовской области; Ni – в сырье из Ростовской области и Уфимского района РБ; Cr – в сырье из Ростовской области и из Барнаула. Сравнительная оценка содержания микроэлементов в траве ярутки полевой, произрастающей в различных регионах России, показала, что по накоплению жизненно важных – эссенциальных микроэлементов в данной траве регионы Российской Федерации можно расположить в следующей последовательности: Ростовская область > районы Республики Башкортостан > Барнаул > Крым > Иркутская область > Краснодарский край > Алтайский край.

Ключевые слова: различные регионы России; трава; эссенциальные микроэлементы; ярутка полевая.

В последнее время поиск новых растительных источников ценных микроэлементов, необходимых человеку для нормальной жизнедеятельности, функционирования ферментных систем и

The analysis of the results of determining the trace element composition of the herba *Thlaspi arvense* L. showed that the highest content of such essential trace elements as Cu was noted in the herba *Thlaspi arvense* L. collected in the Irkutsk region and Ufa district of the Republic of Belarus; Zn – in the raw materials of the Sterlibashevsky district of the Republic of Belarus and in the Krasnodar Krai; Fe – in the raw materials of the Rostov region and from Barnaul; Mn and Co – in raw materials from the Republic of Crimea and the Rostov region; Ni – in raw materials from the Rostov region and the Ufa district of the Republic of Belarus; Cr – in raw materials from the Rostov region and Barnaul. A comparative assessment of the content of trace elements in the herba *Thlaspi arvense* L. growing in various regions of Russia has shown that by the accumulation of vital – essential trace elements in the herba *Thlaspi arvense* L., the regions of the Russian Federation can be arranged in the following sequence: Rostov region > districts of the Republic of Bashkortostan > Barnaul > Crimea > Irkutsk region > Krasnodar Territory > Altai Territory.

Key words: essential trace elements; herba various regions of Russia; *Thlaspi arvense* L.

осуществления биохимических процессов является актуальной задачей. Лекарственные растения содержат разнообразный состав биологически активных веществ, в том числе, макро- и микроэлементы, которые в комплексе обеспечивают различные виды фармакологической активности.

Дата поступления 16.03.23

Среди микроэлементов выделяют биологически значимые элементы – эссенциальные (Cu, Zn, Fe, Mn, Ni, Co, Cr), которые необходимы живым организмам для обеспечения нормальной жизнедеятельности, обладают высокой биологической активностью, участвуют в процессах синтеза биологически активных веществ^{1–4}. Ярутка полевая (*Thlaspi arvense* L.) является перспективным источником различных групп биологически активных веществ, в том числе макро- и микроэлементов. Микроэлементный состав растения зависит от региона и условий произрастания, состава почвы, климатических факторов³, поэтому представляет интерес оценка содержания микроэлементов в траве ярутки полевой, произрастающей в различных регионах Российской Федерации.

Целью настоящего исследования являлось сравнительное изучение содержания микроэлементов в траве *Thlaspi arvense* L., произрастающей в различных регионах России.

Материалы и методы

Объектами исследования служили образцы травы ярутки полевой, заготовленной в Республике Башкортостан (РБ), Алтайском крае, Иркутской и Ростовской области, Краснодарском крае, Республике Крым. В 40 образцах исследуемого сырья было определено содержание эссенциальных микроэлементов (Cu, Zn, Fe, Mn, Ni, Co, Cr) и токсичных (Cd, Pb), содержание которых регламентируется нормативной документацией методом атомно-абсорбционной спектрометрии (на приборе «Квант-2А», ООО «КОРТЭК», Россия)⁶. Для статистической обработки полученных данных использовали пакет прикладных программ Statistica 10.0 for Windows (StatSoft, Inc.). Различия изуча-

ли с использованием U-теста Манна-Уитни. Достоверными считались результаты при уровне значимости $p \leq 0.05$.

Результаты и обсуждение

Согласно требованиям нормативной документации, для всех видов лекарственного растительного сырья нормируются такие показатели безопасности, как содержание тяжелых металлов⁶. В результате исследования было установлено, что во всех образцах травы ярутки полевой содержание таких токсичных микроэлементов, как кадмий, свинец, находилось в пределах ПДК.

Результаты исследования содержания эссенциальных микроэлементов в траве ярутки полевой различных мест произрастания представлены в табл. 1 (образец №1 – сырье Стерлибашевский район РБ; образец №2 – Уфимский район РБ; образец №3 – Барнаул; образец №4 – Иркутская область; образец №5 – Ростовская область; образец №6 – Республика Крым; образец №7 – Краснодарский край; образец №8 – Алтайский край).

Как видно из табл.1, наибольшее содержание Cu отмечалось в траве ярутки полевой, собранной в Иркутской области и Уфимском районе РБ; Zn – в сырье Стерлибашевского района РБ и в Краснодарском крае; Fe – в сырье Ростовской области и из Барнаула; Mn и Co – в сырье из Республики Крым и Ростовской области; Ni – в сырье из Ростовской области и Уфимского района РБ; Cr – в сырье из Ростовской области и из Барнаула. Различное содержание микроэлементов в траве *Thlaspi arvense* L., произрастающей в разных регионах России, связано с различным содержанием этих микроэлементов в почве, а также зависит от региона произрастания, климатических условий

Таблица 1

Микроэлементный состав травы ярутки полевой различных мест произрастания

Номер образца	Содержание микроэлементов, мг/кг						
	Cu	Zn	Fe	Mn	Ni	Co	Cr
1	4.90±0.24	35.50±1.74	80.54±3.97	29.62±1.35	0.63±0.03	0.120±0.006	0.43±0.02
2	5.91±0.27	24.31±1.21	275.22±13.65	30.03±1.27	1.02±0.05	0.141±0.007	0.62±0.03
3	5.12±0.25	23.02±1.14	304.81±13.87	23.72±1.12	0.82±0.04	0.132±0.005	0.69±0.03
4	6.01±0.29	16.53±0.82	214.33±9.67	27.54±1.46	0.81±0.03	0.102±0.004	0.67±0.02
5	4.53±0.21	24.21±1.21	406.02±14.52	32.02±1.55	1.22±0.05	0.241±0.012	0.80±0.03
6	4.22±0.18	18.01±0.86	295.72±13.76	36.01±1.61	0.93±0.04	0.172±0.008	0.54±0.02
7	3.81±0.15	24.82±1.18	103.62±5.16	18.42±0.85	0.21±0.01	0.101±0.005	0.18±0.01
8	4.34±0.17	23.54±1.12	196.0±9.68	27.71±1.28	0.53±0.02	0.123±0.006	0.41±0.02

региона, химического взаимодействия между макро- и микроэлементами ^{1, 2, 4}. Следует отметить, что для некоторых микроэлементов (Zn и Cu, Zn и Fe, Zn и Mn, Fe и Mn), обладающих общими химическими свойствами, образующих аналогичные комплексы, характерен антагонизм в протекании химических процессов организма и синергизм в усилении физиологического действия микроэлементов на организм, например, для Co и Cu, так как Co способствует повышению усвоения Cu в организме ^{1, 3, 4, 5}.

Сравнительная оценка содержания микроэлементов в траве ярутки полевой, произрастающей в различных регионах России, показала, что по накоплению жизненно важных – эссенциальных микроэлементов в траве ярутки полевой регионы Российской Федерации можно расположить в следующей последовательности: Ростовская область > районы Республики Башкортостан > Барнаул > Крым > Иркутская область > Краснодарский край > Алтайский край.

Литература

1. Водяницкий Ю.Н. Тяжелые металлы и металлоиды в почвах. – М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН, 2008. – 85 с.
2. Клепцова И.А., Волкотруб Л.П., Караваев Н.Р. Особенности техногенного загрязнения лекарственных растений // Фармация. – 2001. – №5. – С.28-29.
3. Михайлова И.В., Иванова Е.В., Пупыкина К.А. и др. Оценка содержания эссенциальных микроэлементов в траве цикория обыкновенного (*Cichorium intybus* L.), произрастающего в Оренбургской области // Вопросы биологической, медицинской, и фармацевтической химии. – 2023. – Т.26, №5. – С.3-7.
4. Ноздрихина Л.Р., Гринкевич Н.И. Нарушение микроэлементного обмена и пути его коррекции. – М.: Наука, 1980. – 280 с.
5. Куркин В.А. Фармакогнозия. – Самара: ООО «Офорт», 2004. – 1180 с.
6. Государственная фармакопея Российской Федерации XIV издания. – М.: Росздравнадзор, 2018 (URL: <https://femb.ru>).

References

1. Vodyanitskiy Yu.N. *Tyazhelyye metally i metalloidy v pochvakh* [Heavy metals and metalloids in soils]. Moscow, Soil Institute named after V.V. Dokuchaev RASKHN, 2008, 85 p.
2. Kleptsova I.A., Volkotrub L.P., Karavayev N.R. *Osobennosti tekhnogenogo zagryazneniya lekarstvennykh rasteniy* [Features of technogenic pollution of medicinal plants]. *Farmatsiya* [Pharmacy], 2001, no.5, pp.28-29.
3. Mikhaylova I.V., Ivanova E.V., Pupykina K.A. and others. *Otsenka soderzhaniya essentsial'nykh mikroelementov v trave tsikoriya obyknovennogo (Cichorium intybus L.), proizrastayushchego v Orenburgskoy oblasti* [Assessment of the content of essential trace elements in the grass of common chicory (*Cichorium intybus* L.), growing in the Orenburg region]. *Voprosy biologicheskoy, meditsinskoy, i farmatsevticheskoy khimii* [Questions of biological, medical, and pharmaceutical chemistry], 2023, vol.26, no.5, pp.3-7.
4. Nozdryukhina L.R., Grinkevich N.I. *Narusheniye mikroelementnogo obmena i puti yego korrektsii* [Violation of trace element metabolism and ways of its correction]. Moscow, Nauka Publ., 1980, 280 p.
5. Kurkin V.A. *Farmakognoziya* [Pharmacognosy]. Samara, Ofort Publ., 2004, 1180 p.
6. *Gosudarstvennaya farmakopeya Rossiyskoy Federatsii XIV izdaniya* [The State Pharmacopoeia of the Russian Federation XIV edition]. Moscow, Roszdravnadzor Publ., 2018 (URL: <https://femb.ru>).

А. А. Павлова (асп.)¹, С. Р. Хасанова (д.фарм.н., проф.)¹,
Н. В. Кудашкина (д.фарм.н., проф., зав.каф.)¹, Т. В. Булгаков (к.фарм.н., вед.спец.)²,
А. Д. Мураталиева (к.фарм.н., доц., зав. каф.)³

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАБОЛОМНОГО ПРОФИЛЯ СЫРЬЯ БОЯРЫШНИКА ПЕНСИЛЬВАНСКОГО *CRATAEGUS PENNSYLVANICA ASHE*

¹ Башкирский государственный медицинский университет Минздрава России,
кафедра фармакогнозии с курсом ботаники и основ фитотерапии
450008, г. Уфа, ул. Ленина, 3; e-mail: svet-khasanova@yandex.ru

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
национальная антидопинговая лаборатория (институт)
105005, г. Москва, Елизаветинский переулок, д. 10, стр. 1; e-mail: tricster@inbox.ru

³ Кыргызская государственная медицинская академия имени И.К. Ахунбаева,
кафедра фармакогнозии и химии лекарственных средств
720020, Кыргызская Республика, г. Бишкек, ул. И.Ахунбаева, 92; e-mail: akhunbaev@kgma.kg

A. A. Pavlova¹, S. R. Khasanova¹, N. V. Kudashkina¹, T. V. Bulgakov², A. D. Muratalieva³

RESEARCH OF THE METABOLOMIC PROFILE OF RAW MATERIALS OF *CRATAEGUS PENNSYLVANICA ASHE*

¹ Bashkir state medical University of the Ministry of health of the Russian Federation
3, Lenina Str., 450008, Ufa, Russia; e-mail: svet-khasanova@yandex.ru

² Lomonosov Moscow State University
10, Elizavetinskiy pereulok Str., build. 1, 105005, Moscow, Russia; e-mail: tricster@inbox.ru

³ Kyrgyz State Medical Academy I.K. Akhhunbayev
92, I. Akhunbayeva Str., 996720020, Kyrgyz Republic, Bishkek; e-mail: akhunbaev@kgma.kg

Приведены результаты исследования метаболомного профиля сырья боярышника пенсильванского *Crataegus pennsylvanica Ashe*. Из побегов, листьев, цветков и плодов путем однократной мацерации получены липофильные фракции, которые в дальнейшем исследовали методом газовой хроматографии с масс-селективным детектором (ГХ-МС). В ходе исследования идентифицировано 43 биологически активных вещества, наибольшее количество из которых содержится в побегах. Мажорными компонентами являются вещества тритерпенового ряда и фитостерины. На основании этих данных можно предположить наличие у исследуемого вида боярышника новые фармакологические эффекты. Проведенные исследования доказывают целесообразность дальнейшего изучения боярышника пенсильванского *C. pennsylvanica* для внедрения в медицину и фармацию.

Ключевые слова: *Crataegus pennsylvanica*; боярышник пенсильванский; время удерживания; газовая хроматография; качественный анализ; липофильные извлечения; мажорные соединения; масс-спектр; метаболомный профиль; фармакологические свойства.

This article presents studies on the study of the metabolomic profile of various types of raw materials of *Crataegus pennsylvanica Ashe*. Lipophilic fractions were obtained from shoots, leaves, flowers and fruits by single maceration. Lipophilic fractions were researched by gas chromatography with a mass-selective detector (GC-MS). During the study, 43 biologically active substances were found. The largest number of these biologically active substances is contained in the shoots. Substances of the triterpene series, phytosterols were found. Based on these studies, it is possible to assume the presence of new pharmacological effects in this species of hawthorn. These studies show the need for further study of *C. pennsylvanica* for introduction into medicine and pharmacy.

Key words: *Crataegus pennsylvanica*; gas chromatography; lipophilic extracts; major compounds; mass spectrum; metabolomic profile; Pennsylvania hawthorn; pharmacological properties; qualitative analysis; retention time

Дата поступления 17.04.23

Растения рода *Crataegus* L. семейства *Rosaceae* представляют собой кустарники и/или другие древесные формы и произрастают в зонах с умеренным климатом ¹. Они используются в народной и официальной медицине, применяются для профилактики и лечения заболеваний сердечно-сосудистой системы, переутомления, головокружения. Химический состав боярышников разнообразен, они содержат флавоноиды, органические кислоты, дубильные вещества, каротиноиды, витамин С ². В Государственную фармакопею Российской Федерации включены 12 видов боярышника ³, у которых лекарственным растительным сырьем являются цветки и плоды, в то время, как за рубежом в медицинской практике используются и листья, и побеги боярышника ⁴. В настоящее время большой интерес проявляется к североамериканским видам боярышника, которые хорошо интродуцированы во многих климатических зонах России ⁵. После изучения их химического состава и фармакологических свойств, они также могут быть включены в отечественную фармакопею ⁶. Одним из современных направлений изучения химического состава растений является исследование их метаболомного профиля, который представляет собой характерный набор биологически активных веществ растения, идентифицированный с использованием таких методов, как ВЭЖХ-МС, ГХ-МС ⁷⁻⁹. Основными компонентами метаболома растения, идентифицированного методом ГХ-МС, являются липофильные соединения, которые проявляют такие фармакологические эффекты, как антиатеросклеротический, ранозаживляющий, гиполипидемический ^{10, 11}. Эти исследования помогают также установить мажорные и минорные компоненты, их систематическую принадлежность, что способствует выбору перспективных источников биологически активных соединений.

Целью исследования явилось изучение метаболомного профиля сырья боярышника пенсильванского *C. pennsylvanica*.

Материалы и методы

Материалом исследования явились плоды *C. pennsylvanica*, собранные осенью 2021 года в период плодоношения а также побеги, цветки, листья *C. pennsylvanica*, собранные весной 2022 года в период цветения растения в Южно-Уральском ботаническом саду-институте – обособленном структурном подразделении федерального государственного бюджетного научного учреждения «Уфимский федеральный исследовательский центр» РАН. Плоды сушили на электросушилке при 60 °С, а цветки, листья и побеги – воздушно-теньевым методом, после чего сырье хранили в су-

хом проветриваемом помещении при комнатной температуре и влажности не более 50%.

Из плодов, побегов, цветков и листьев, измельченных в железной ступке с пестиком до размера частиц, проходящих через сито с диаметром отверстия 2 мм, были получены липофильные фракции путем однократной мацерации 5.0 г сырья (точная навеска), петролейным эфиром 40–70 °С (фирма-производитель ЭКОС-1, ТУ 2631-074-44493179-01) в соотношении 1:10 в течение недели при температуре не выше 25 °С в защищенном от света месте.

С помощью метода ГХ-МС на газовом хроматографе Agilent 8890 GC System с масс-селективным детектором Agilent Technologies 5977 исследовали метаболомный профиль полученных извлечений *C. pennsylvanica*. Условия хроматографирования: капиллярная колонка HP-5MS 30 м × 0.25 мм × 0.25 мм (сорбент – полидиметилсилоксан), скорость потока гелия – 1 мл/мин, градиент температур: 80 °С – 2 мин, затем скорость нагрева 5°С/мин до 290 °С, время выдержки при исходной температуре 2 мин, время выдержки при конечной температуре – 10 мин; температура инжектора 280 °С, объем вводимой пробы 1 мкл. Детектор применяли в режиме электронного удара (70 эВ), спектры регистрировались в режиме сканирования по ионному току.

Анализ липофильных метаболитов проводили в сравнении с библиотечными масс-спектрами. В настоящей статье представлены данные идентифицированных соединений с коэффициентом подобия библиотечным спектрам не менее 80%.

Результаты и обсуждение

В результате проведенных исследований получены следующие результаты (табл. 1):

- в побегах *C. pennsylvanica* обнаружено 76 соединений, из них идентифицировано 43. Основными группами соединений явились алканы, жирные кислоты, токоферолы, каротиноиды, флавоноиды, эфирные масла, тритерпеновые сапонины, кетоны, лактоны, сложные эфиры карбоновых кислот, фитостерины;

- в листьях *C. pennsylvanica* обнаружено 36 соединений, из них идентифицировано 25. Основными группами соединений явились алканы, сложные эфиры карбоновых кислот, эфирные масла, токоферолы, жирные кислоты, флавоноиды, жирные кислоты, лактоны, фитостерины, тритерпеновые сапонины;

- в цветках *C. pennsylvanica* обнаружено 32 соединения, из них идентифицировано 23. Основными группами соединений явились алканы, сложные эфиры карбоновых кислот, эфирные

Результаты анализа ГХ-МС сырья *C. pennsylvanica*

№	Время удерж., мин	Наименование вещества	Концентрация в пробе (площадь пика, ·10 ⁶)			
			Побеги	Листья	Цветки	Плоды
1	2.460	1-Heptatriacotanol	2.96	2.39	3.77	2.76
2	2.615	α -Pinene	2.39	1.59	2.52	2.31
3	3.436	cyclodecanone	2.40		2.03	
4	3.442	2,5-octadecadienoic acid, methyl ester	4.21	2.88		2.18
5	3.830	Eucalyptol	4.21	3.46	5.02	3.99
6	12.824	cis-13-Ecosenoic acid	14.71			
7	13.854	Docosane	4.37		2.94	
8	14.146	Oleic acid	4.46	13.01		
9	14.433	Hexadecanoic acid 2, 3 -dihydroxypropyl ester				8.97
10	14.435	n-Hexadecanoic acid	53.77	6.61	13.39	
11	14.853	Phthalic acid, butyl-3-(2-methoxyethyl)-heptyl ester	97.58	6.16	6.43	8.96
12	15.767	Isochiapin B	30.48	11.23	49.09	2.04
13	15.924	Linderenolide	16.07	2.96	1.65	7.64
14	16.143	Culmorin	95.20	33.82	28.60	
15	16.312	Heneicosane	53.23	7.11	9.41	
16	16.663	(2R,3S,4R,4aR,7R,8S)-8-[2(furan-3yl)-ethyl]4a,7,8-trimethylspiro[2,3,5,6,7,8a-hexahydro-1H-naphthalene-4,2-oxirone]-2,3-diol	58.04	2.04	7.91	1.47
17	17.524	Pentacosane	81.95	85.73		2.04
18	17.923	Luteolin 7-O-D-glucoside	80.88	12.33	8.92	18.17
19	18.058	3a,6b,8a-trihydroxy-2a-(hydromethyl)-1,1,5,7-tetramethyl-4-oxo-1a,1b,1e,2a,3,3a,4,6a,6b,7,8,8a-dodecahydro-1H-cyclopropa[5',6]benzo[1,2,7]-azuleno[5,6-b]-oxirene-8-ylacetate	63.72	4.01	6.96	
20	18.350	8,14-Seco-3,19-epoxyandrostane-8,14-dione,17a-cetoxy-3betamethoxy-4,4-dimethyl-1,1,5,7-tetramethyl-4-oxo-1a,1b,1c,2a,3,3a,4,6a,6b,7,8,8a-dodecahydro-1H-cyclopropa[5',6]-benzo-[1,2,7]-azuleno-[5,6-b]-oxirene-8-ylacetate	39.33	4.01	62.76	3.58
21	19.009	Ambrosanolide-B	78.67			
22	19.145	Tetracosane	110.85	10.63	62.76	3.58
23	19.912	9a-(acetyloxy)-3[(acetyloxy)methyl]-2,3,4a,7b-tetrahydroxy-1,1,6,8tetramethyl-5-oxo-1a,1b,2,3,4,4a,5,7a,7b,8,9,9a-dodecahydro-1H-cyclopropa-[3,4]-benzo-[1,2-E]-azulen-9-ylacetate	33.84	37.66	4.30	
24	21.375	Apigenin-6-C-glucoside	101.46	16.60	4.70	
25	22.180	Nonacosane	573.86	179.08	95.75	94.88
26	22.747	δ -Tocopherol	68.42	62.01		
27	23.215	Squalane	132.50	77.33		102.53
28	23.855	γ -Tocopherol	53.09	40.88		
29	24.194	Hexatriacontane	227.80	80.34	12.04	
30	25.207	Lupeol	147.15			
31	26.725	Ursa-9(11),12-dien-3-ol	183.09			
32	26.920	Betulin	31.04			
33	27.789	γ -Sitosterol	184.26	203.27	140.18	47.29
34	27.971	13,27-Cydoursane	83.46			
35	28.508	β -Amyrin	93.02		36.46	
36	28.852	Acetic acid 4,4,6a,6b,8a,11,12,14b-octamethyl-1,2,3,4,4a,5,6,6a,6b,7,8,8a,9,10,11,12,12a,14b-octa-hydricipen-3yl-ester-(Ursa-9(11),12-diene-3-yl-acetate)	99.03			
37	29.387	α -Amyrin	123.31		96.46	
38	30.485	10-apo-beta-psicaratenic acid 5,6-dihydroxy-methyl ester (5R, 6R)	135.15			8.30
39	32.432	Betulinaldehyde	73.45			
40	33.240	Azafrin	222.34			
41	33.730	Toosendaniin	95.22			
42	34.090	3,12-Oleandione	157.96			
43	34.919	Betulin 28-O-acetate	49.15			

масла, кетоны, флавоноиды, фитостерины, три-терпеновые сапонины;

- в плодах *C. pennsylvanica* обнаружено 18 соединений, из них идентифицировано 17. Основными группами соединений явились алканы, жирные кислоты, углеводы, флавоноиды, эфирные масла, сложные эфиры карбоновых кислот, каротиноиды, фитостерины.

При сравнении полученных данных оказалось, что такие группы соединений, как алканы (нонакан, тетракан), фитостерины (γ -ситостерол), флавоноиды (лютеолин-7-О-гликозид), эфирные масла (α -пинен, эвкалиптол) встречаются во всех пробах. Самое большое количество веществ (43) обнаружено в побегах *C. pennsylvanica*, что свидетельствует о целесообразности их дальнейшего изучения. Кроме того, в побегах широко представлен класс таких три-терпеноидов пентациклического ряда, как урса-9(11)-12-диен-3-ол, бетулин, α - и β -амирин, бетулинальдегид, 13,27-циклоурсан, 3,12-олеандион, лупеол, бетулен-28-О-ацетат, урса-9(11)-12-диен-3-илацетат.

Далее был проведен литературный обзор фармакологических свойств идентифицированных веществ (табл. 2). Как видно, идентифицированные вещества обладают антибактериальными, противовоспалительными, капилляроукрепляющими, антиоксидантными, антитромбоцитарными, гипогликемическими свойствами.

Нами проведен сравнительный анализ по содержанию веществ, обладающих фармакологическими свойствами согласно табл. 2, в извлечениях сырья *C. pennsylvanica*. Мажорными компонентами из биологически активных веществ в плодах в основном являются сквален, 5,6-дигидро-6-гидрокси-5-[(триметилсилил)окси]-метилловый эфир 10'-апокаротиновой кислоты, γ -ситостерол, лютеолин-7-О-гликозид.

В цветках *C. pennsylvanica* преобладают γ -ситостерол, α - и β -амирин.

В листьях *C. pennsylvanica* мажорные компоненты – γ -ситостерол, сквален, токоферол, калморин, лютеолин-7-О-гликозид, апигенин-6-С-гликозид.

Мажорными веществами побегов *C. pennsylvanica* стали азафрин, 5,6-дигидро-6-гидрокси-5-[(триметилсилил)окси]-метилловый эфир 10'-апокаротиновой кислоты, сквален, γ -ситостерол, лупеол, тоосенданин, α - и β -амирин, урса-9(11)-12-диен-3-ол, лютеолин-7-О-гликозид, апигенин-6-С-гликозид (изовитексин). Извлечение побегов *C. pennsylvanica* содержит самое большее количество БАВ, особенно из класса три-терпеновых соединений. Это связано, на наш взгляд, с наличием в сырье не только листьев и цветков, но и стеблей, поэтому актуально дальнейшее изучение именно побегов *C. pennsylvanica*.

Таблица 2

Фармакологические свойства некоторых веществ из сырья *C. pennsylvanica*
(в скобках указаны ссылки на источники)

№	Наименование вещества	Фармакологическое действие
1	1-Heptatria cotanol	антигиперхолестеринемический [12]
2	α -Pinene	антибактериальный, противовоспалительный [13]
3	Eucalyptol	антибактериальный, противовирусный, противозудный [14]
4	cis-13-Ecosenoic acid	улучшает деятельность головного мозга [14]
5	Oleic acid	подавляет выработку мочевой кислоты, повышает активность декарбоксилазы ароматических кислот [15]
6	Hexadecanoic acid 2,3-dihydroxypropyl ester	ингибитор арахидоновой кислоты, подавляет выработку мочевой кислоты [12]
7	Isochiapin B	антибактериальный [16]
8	Culmorin	противогрибковый, подавляет глюкуронирование микотоксина дезоксиниваленола <i>in vitro</i> [17, 18]
9	Lu teolin 7-O-D-glucoside	гипоазотемическое, антиоксидантное [19]
10	Apigenin 6-C-glucoside	антиоксидантный, противовоспалительный, антиканцерогенный [20]
11	δ -Tocopherol	антиоксидантный [21]
12	Squalane	пролиферативный, иммуномодулирующий антиоксидантный [22]
13	γ -Tocopherol	антиоксидантный [21]
14	Lu peol	антиканцерогенный, антимутагенный [23]
15	Betulin	противовоспалительный, антиоксидантный, противогрибковый, гиполлипидемический, антисептический [12, 13]
16	γ -Sitosterol	снижает уровень ЛПНП, способствует уменьшению гиперплазии предстательной железы [17, 20]
17	13,27-Cycloursane	антиоксидантный, противовоспалительный [24]
18	β -Amyrin	противовоспалительный, антиоксидантный, гиполлипидемический [15, 25, 26]
19	α -amyrin	противовоспалительный, антиоксидантный, гипогликемический [15, 25, 26]
20	Betulinaldehyde	антибактериальный, противогрибковый [27, 28]
21	Azafrin	антиоксидантный, антитромбоцитарный, гипогликемический [29]
22	Toosendanin	индуцирует апоптоз в различных раковых клетках, противовирусный [30]
23	Betulin 28-O-acetate	антиоксидантный, противовоспалительный [27, 28]

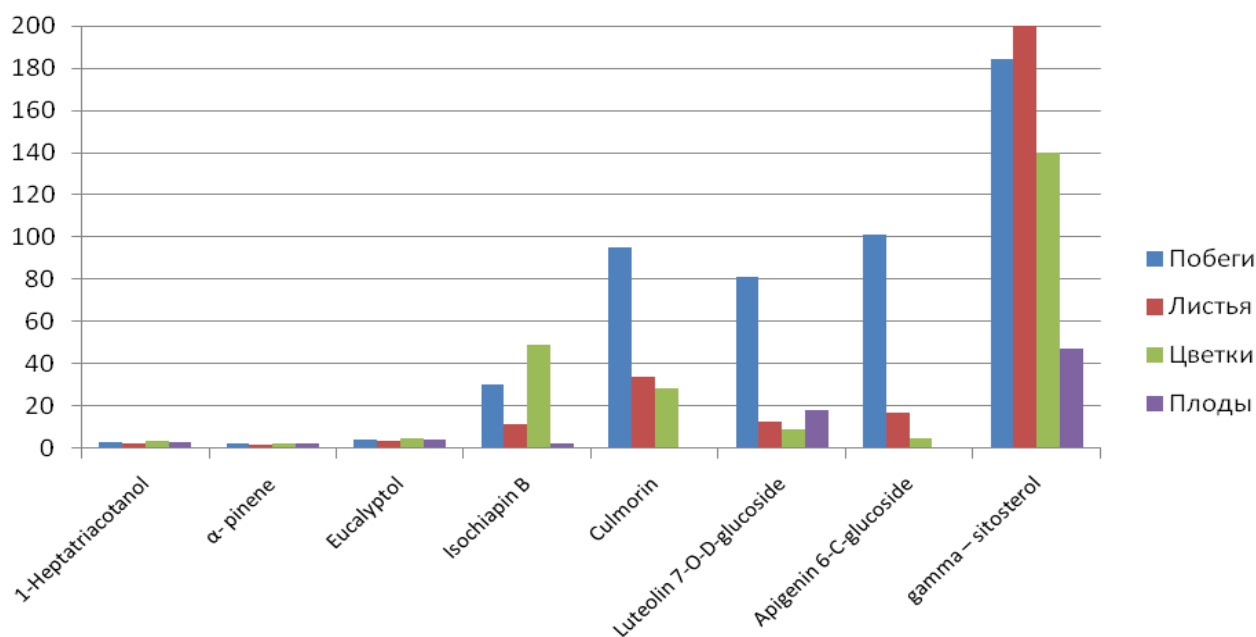


Рис. 1. Содержание мажорных компонентов в *C. pennsylvanica*

При сравнении количественного содержания веществ (по площади пика) плодов, листьев, цветков и побегов, также оказалось, что побеги *C. pennsylvanica* содержат наибольшую концентрацию мажорных компонентов, что еще раз доказывает актуальность изучения данного вида сырья (рис. 1).

В результате данных исследований изучен метаболомный профиль различных видов сырья *C. pennsylvanica*. Идентифицировано 43 соединения, из которых основная часть мажорных соединений относится к группам предельных углеводов, тритерпеноидов и стероидов. Установлено, что мажорными компонентами из биологически активных веществ в плодах являются сквален, 5,6-дигидро-6-гидрокси-5-[(триметилсилил)окси]-метилэфир 10'-апокаротиновой кислоты, γ-ситостерол, лутеолин-7-О-гликозид; в цветках - γ-ситостерол, α- и β-амирин; в листьях – γ-ситостерол, сквален, токоферол, калморин, лутеолин-7-О-гликозид, апигенин-6-С-гликозид; в побегах - азафрин, 5,6-дигидро-6-гидрокси-5-[(триметилсилил)окси]-метилэфир 10'-апокаротиновой кислоты, сквален, γ-ситостерол,

лупеол, тоосенданин, α- и β-амирин, урса-9(11)-12-диен-3-ол, лутеолин-7-О-гликозид, апигенин-6-С-гликозид (изовитексин). В ходе сравнительного анализа, было установлено, что побеги *C. pennsylvanica* содержат наибольшее количество БАВ, что делает дальнейшее изучение данного вида сырья перспективным. Наиболее значимый вклад в формирование метаболомного профиля *C. pennsylvanica* вносят фитостерины (γ-ситостерол) и тритерпеноидные соединения (урса-9(11)-12-диен-3-ол, бетулин, α- и β-амирин, бетулинальдегид, 13,27-циклоурсан, 3,12-олеандион, лупеол, бетулен-28-О-ацетат, урса-9 (11)-12-диен-3-илацетат), что позволяет предположить у сырья возможные фармакологические свойства, такие как антиоксидантные, гиполипидемические, противовоспалительные, противовирусные и антибактериальные.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о целесообразности дальнейшего исследования *C. pennsylvanica*, как с целью расширения области применения сырья боярышников, так и введения новых близкородственных видов в медицинскую практику.

Литература

1. Hobbs C., Foster S., Hawthorn: a literature review // *Herbal Gram.* – 1994. – №2. – Pp.19-33.
2. Сулейманова С.В., Абакаров М.Г., Ханахмедова К.Ш., Маллаева Р.М. Фармакологические и фармакотерапевтические свойства боярышника (*Crataegus oxyacantha*) // *Успехи современной науки и образования.* – 2017. – Т.4, №3. – С.28-33.
3. Государственная фармакопея Российской Федерации XIV издания. – М.: Росздравнадзор, 2018 (URL: <https://femb.ru>).

References

1. Hobbs C., Foster S. [Hawthorn: a literature review]. *Herbal Gram.*, 1994, no.2, pp.19-33.
2. Suleimanova S.V., Abakarov M.G., Khanakhmedova K.Sh., Mallaeva R.M. *Farmakologicheskie i farmakoterapevticheskie svoystva boiaryshnika (Crataegus oxyacantha)* [Pharmacological and pharmacotherapeutic properties of hawthorn (*Crataegus oxyacantha*)]. *Uspekhi sovremennoy nauki i obrazovaniya* [Successes of modern science and education], 2017, vol.4, no.3, pp. 28-33.
3. *Gosudarstvennaya farmakopeya Rossiyskoy Federatsii XIV izdaniya* [The State Pharmacopoeia of the Russian Federation XIV edition]. – M.: Roszdravnadzor, 2018 (URL: <https://femb.ru>).

4. Еникеева К.И., Шубина Т.В., Хасанова С.Р., Кудашкина Н.В. Исследование метаболомного профиля побегов боярышника приречного *Crataegus rivularis* Nutt. и боярышника крупноколючкового *Crataegus macracantha* L. // Традиционная медицина. – 2022. – №2(68). – С.31-36.
5. Вафин Р.В., Путенихин В.П. Боярышники: интродукция и биологические особенности. – М.: Наука, 2003. – 224 с.
6. Киселева Т.Л., Самылина И.А., Карпеев А.А. и др. Анализ номенклатуры лекарственного сырья и производящих растений, разрешенных к медицинскому применению в РФ и входящих в ГФ КНР // Фармация. – 2008. – №2. – С.53-56.
7. Смоликова Г.Н., Шаварда А.Л., Алексейчук И.В. и др. Метаболомный подход к оценке сортовой специфичности семян *Brassica napus* L. // Селекция и биотехнология растений. – 2015. – Т.19, №1. – С.121-127.
8. Okazaki Y., Saito K. Recent advances of metabolomics in plant biotechnology // Plant Biotechnol. Rep. – 2012. – №6. – Pp.1-15.
9. Khakimov B., Bak S., Engelsen B. High-throughput cereal metabolomics: Current analytical technologies, challenges and perspectives // J. Cereal Sci. – 2014. – №59. – Pp.393-418.
10. Сазонова Т.Г. Антиоксиданты и прооксиданты: две стороны одного целого. Ч. 1 // Профилактика today. – 2007. – №9. – С.18-23.
11. Шашкина М.Я., Шашкин П.Н., Сергеев А.В. Роль каротиноидов в профилактике наиболее распространенных заболеваний // Российский биотерапевтический журнал. – 2010. – Т.9, №2. – С.77-86.
12. Baskaran G., Salvamani S., Ahmed S.A., Shaharuddin N.A., Pattiram P.D., Shukor M.Y. HMG-CoA reductase inhibitory activity and phytocomponent investigation of *Basella alba* leaf extract as a treatment for hypercholesterolemia // Drug Design, Development and Therapy. – 2015. – №2015. – Pp.509-517.
13. Seol G.H., Kim K.Y. Eucalyptol and Its Role in Chronic Diseases // Adv Exp Med Biol. – 2016. – №929. – Pp.389-398.
14. Электронный ресурс <https://www.careomnia.com/cis-13-eicosenoic-acid-20-1-c-what>.
15. Ram Krishna Rao, N. Vijaya Lakshmi, Lakshmi Sundaram R. Mudiganti. Preliminary phytochemical and GC ms analysis of different extracts of *psophocarpus tetragonolobus* leaves // Indo American Journal Of Pharmaceutical Sciences. – 2018. – V.5, №3. – Pp.1649-1656.
16. Madhusudhan K.N., Vinayarani G., Moorthy S.M., Satish L., Thirupathaiah Y., Maheshwari C., Prakash H.S., Teotia R.S., Sivaprasad V. Isolation, purification and characterization of antibacterial bioactive compounds from *Bougainvillea spectabilis* Leaf // Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry. – 2019. – V.8, №3. – Pp.2668-2673.
17. Woelflingseder L., Warth B., Vierheilig I. et al. The *Fusarium* metabolite culmorin suppresses the in vitro glucuronidation of deoxynivalenol // Arch Toxicol. – 2019. – №93. – Pp.1729-1743.
18. Weber J., Vaclavikova M., Wiesenberger G., Haider M., Hametner Ch., Frihlich J., Berthiller F., Adam G., Mikula H., Fruhmman Ph. Chemical synthesis of culmorin metabolites and their biologic role in Federation XIV edition]. Moscow, Roszdravnadzor Publ., 2018 [URL: <https://femb.ru>).
4. Enikeeva K.I., Shubina T.V., Khasanova S.R., Kudashkina N.V. *Issledovanie metabolnogo profilya pobegov bojaryshnika prirechnogo Crataegus Rivularis Nutt. i bojaryshnika krupnokoljuchkovogo Crataegus Macracantha L.* [Study of the metabolomic profile of shoots of riverine hawthorn *Crataegus Rivularis Nutt.* and large-billed hawthorn *Crataegus Macracantha Lodd.*]. *Traditsionnaya meditsina* [Traditional medicine], 2022, no.2(68), pp.31-36.
5. Vafin R.V., Putenikhin V.P. *Bojaryshniki: introduktsiya i biologicheskie osobennosti* [Hawthorns: introduction and biological features]. Moscow, Nauka Publ., 2003, 224 p.
6. Kiseleva T.L., Samylina I.A., Karpeev A.A. *Analiz nomenklatury lekarstvennogo syr'ya i proizvodashchikh rastenii, razreshennykh k meditsinskomu primeneniyu v RF i vkhodnyashchikh v GF KNR* [Analyze the nomenclature of medicinal raw materials and producing plants approved for medical use in the Russian Federation and included in the State Budget of the People's Republic of China]. *Farmatsiya* [Pharmacy], 2008, no.2, pp.53-56.
7. Smolikova G.N., Shavarda A.L., Alekseichuk I.V. *Metabolomnyi podkhod k otsenke sortovoy spetsifichnosti semyan Brassica napus L.* [A metabolomic approach to assessing the varietal specificity of *Brassica napus* L. seeds]. *Selektsiya i biotekhnologiya rasteniy* [Plant breeding and biotechnology], 2015, vol.19, no.1, pp.121-127.
8. Okazaki Y., Saito K. [Recent advances of metabolomics in plant biotechnology]. *Plant Biotechnol. Rep.*, 2012, no.6, pp.1-15.
9. Khakimov B., Bak S., Engelsen B. [High-throughput cereal metabolomics: Current analytical technologies, challenges and perspectives]. *J. Cereal Sci.*, 2014, no.59, pp.393-418.
10. Sazonova T.G. *Antioksidanty i prooksidanty: dve storony odnogo tselogo. Ch. 1* [Antioxidants and pro-oxidants are two sides of the same whole. P. 1]. *Profilaktika today* [Prevention today], 2007, no.9, pp.18-23.
11. Shashkina M.Ya., Shashkin P.N., Sergeev A.V. *Rol' karotinoidov v profilaktike naibolee rasprostranennykh zabolevaniy* [The role of carotenoids in the prevention of the most common diseases]. *Rossiyskiy bioterapevticheskiy zhurnal* [Russian Biotherapeutic Journal], 2010, vol.9, no.2, pp.77-86.
12. Baskaran G., Salvamani S., Ahmed S.A., Shaharuddin N.A., Pattiram P.D., Shukor M.Y. [HMG-CoA reductase inhibitory activity and phytocomponent investigation of *Basella alba* leaf extract as a treatment for hypercholesterolemia]. *Drug Design, Development and Therapy*, 2015, no.2015, pp.509-517.
13. Seol G.H., Kim K.Y. [Eucalyptol and Its Role in Chronic Diseases]. *Adv Exp Med Biol.*, 2016, no.929, pp.389-398.
14. <https://www.careomnia.com/cis-13-eicosenoic-acid-20-1-c-what>.
15. Ram Krishna Rao, N. Vijaya Lakshmi, Lakshmi Sundaram R. Mudiganti. [Preliminary phytochemical and GC ms analysis of different extracts of *psophocarpus tetragonolobus* leaves]. *Indo American Journal Of Pharmaceutical Sciences*, 2018, vol.5, no.3, pp.1649-1656.
16. Madhusudhan K.N., Vinayarani G., Moorthy S.M., Satish L., Thirupathaiah Y., Maheshwari C., Prakash H.S., Teotia R.S., Sivaprasad V. [Isolation, purification and characterization of antibacterial bioactive compounds from *Bougainvillea spectabilis* Leaf]. *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*, 2019, vol.8, no.3, pp.2668-2673.

- culmorin and acetyl-culmorin treated wheat cells // *Organic and Biomolecular Chemistry*.– 2018.– Is.16(12).– Pp.2043-2048.
19. Воронов И.В., Поскачина Е.Р., Данилова Н.С., Семенова В.В. Ресурсный потенциал по лютеолин-7-глюкозиду *Veronica incana* (*Scrophulariaceae*) в Центральной Якутии // *Научный журнал КубГАУ*.– 2016.– №120.– С.1364-1377.
20. Щербakov А.М., Андреева О.Е. Апигенин ингибирует рост клеток рака молочной железы: роль *era* и *her2/neu* // *Acta Naturae*.– 2015.– №3 (26).– С.149-155.
21. Нилова Л.П., Пилипенко Т.В., Потороко И.Ю. Токоферолы и токотриенолы: свойства, функции, природные источники. аналитический обзор // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Пищевые и биотехнологии*.– 2021.– №1.– С.68-81.
22. Писарев Д.И., Новиков О.О., Бочарникова М.А., Васильева Ю.Г., Малютин А.Ю. Разработка методики определения содержания сквалена в некоторых растительных жирных маслах // *Научные результаты биомедицинских исследований*.– 2016.– №4.– С.43-53.
23. Tundis R., Menichini F., Rosa M. Recent Insights into the Emerging Role of Triterpenoids in Cancer Therapy // *Studies in Natural Products Chemistry*.– 2014.– Pp.1-32.
24. Fu-Cai Ren, Guan-Yan Li, Nuosu Nama, Zhen-Hua Liu, Liu Yang, Jun Zhou, Jiang-Miao Hu. 13,27-Cycloursane, ursane and oleanane triterpenoids from the leaves of *Lucuma nervosa* // *Fitoterapia*.– 2019.– №136.– Art.104178.
25. Alam M.S., Saha S., Lee Du. Antibacterial and *in vivo* cytotoxic activities of the leaves of *Leucas aspera* // *J. Korean Soc Appl Biol Chem*.– 2014.– V.57.– Pp.551-554.
26. Romero Estrada A., Maldonado-Magana A., Gonzalez-Christen J. et al. Anti-inflammatory and antioxidative effects of six pentacyclic triterpenes isolated from the Mexican copal resin of *Bursera copallifera* // *BMC Complement Altern Med*.– 2016.– №6.– P.422.
27. Воробьева О.А., Малыгина Д.С., Грубова Е.В., Мельникова Н.Б. Производные бетулина. биологическая активность и повышение растворимости // *Химия растительного сырья*.– 2019.– №4.– С.407-430.
28. Патент №2710236 РФ. Композиция на основе бетулина и слоевищ лишайников, обладающая антибактериальным, противовирусным и детоксикационным действием / Шашурин М. М., Кершенгольц Б.М. // *Опублик.* 25.12.2019.
29. Электронный ресурс: <https://www.drugfuture.com/chemdata/Azafrin.html>
30. Электронный ресурс: <https://www.sigmaaldrich.com/RU/en/product/sigma/sml3465>
17. Woelflingseder L., Warth B., Vierheilig I. et al. [The Fusarium metabolite culmorin suppresses the *in vitro* glucuronidation of deoxynivalenol]. *Arch Toxicol*, 2019, no.93, pp.1729-1743.
18. Weber J., Vaclavikova M., Wiesenberger G., Haider M., Hametner C., Frihlich J., Berthiller F., Adam G., Mikula H., Fruhmann P. [Chemical synthesis of culmorin metabolites and their biologic role in culmorin and acetyl-culmorin treated wheat cells]. *Organic and Biomolecular Chemistry*, 2017, is.16(12), pp.2043-2048.
19. Voronov I. V., Poskachina E. R., Danilova N. S., Semenova V. V. *Resursnyi potentsial po liuteolin-7-gliukozidu Veronica incana (scrophulariaceae) v Tsentral'noi Yakutii* [Resource potential for luteolin-7-glucoside *Veronica incana* (*Scrophulariaceae*) in Central Yakutia]. *Kubgau Scientific Journal* [Scientific journal of KubSAU], 2016, no.120, pp.1364-1377.
20. Shcherbakov A.M., Andreeva O.E. *Apigenin ingibiruet rost kletok raka molochnoi zhelezy: rol' era i her2/neu* [Apigenin inhibits breast cancer cell growth: the role of era and her2/neu]. *Acta Naturae*, 2015, no.3(26), pp.149-155.
21. Nilova L. P., Pilipenko T. V., Potoroko I. I. *Tokoferoly i tokotrienoly: svoistva, funktsii, prirodnye istochniki* [Tocopherols and tocotrienols: properties, functions, natural sources]. *Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Pishchevyie i biotekhnologii* [Bulletin of the South Ural State University. Series: Food and Biotechnology], 2021, no.1, pp.68-81.
22. Pisarev D.I., Novikov O.O., Bocharnikova M.A., Vasil'eva I.G., Maliutina A.I. *Razrabotka metodiki opredeleniya sodержaniya skvalena v nekotorykh rastitel'nykh zhirnykh maslakh* [Development of a method for determining the content of squalene in some vegetable fatty oils]. *Scientific results of biomedical research*, 2016, no.4, pp.43-53.
23. Tundis R., Menichini F., Rosa M. [Recent Insights into the Emerging Role of Triterpenoids in Cancer Therapy]. *Studies in Natural Products Chemistry*, 2014, pp.1-32.
24. Fu-Cai Ren, Guan-Yan Li, Nuosu Nama, Zhen-Hua Liu, Liu Yang, Jun Zhou, Jiang-Miao Hu. [13,27-Cycloursane, ursane and oleanane triterpenoids from the leaves of *Lucuma nervosa*]. *Fitoterapia*, 2019, no.136, art.104178.
25. Alam M.S., Saha S., Lee Du. [Antibacterial and *in vivo* cytotoxic activities of the leaves of *Leucas aspera*]. *J. Korean Soc Appl Biol Chem*, 2014, vol.57, pp.551-554.
26. Romero Estrada A., Maldonado-Magana A., Gonzalez-Christen J. et al. [Anti-inflammatory and antioxidative effects of six pentacyclic triterpenes isolated from the Mexican copal resin of *Bursera copallifera*]. *BMC Complement Altern Med*, 2016, no.6, p.422.
27. Vorob'eva O.A., Malygina D.S., Grubova E.V., Mel'nikova N.B. *Proizvodnye betulina. biologicheskaya aktivnost' i povyshenie rastvorimosti* [Derivatives of betulin. biological activity' and increased solubility]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2019, no.4, pp.407-430.
28. Shashurin M. M., Kershengol'ts B.M. *Kompozitsiya na osnove betulina i sloevishch lichaynikov, obladayushchaya antibakterial'nyim, protivovirusnym i detoksikatsionnym deistviem* [Composition based on betulin and lichen layers, with antibacterial, antiviral detoxification effect]. Patent RF no. 2710236, 2019.
29. <https://www.drugfuture.com/chemdata/Azafrin.html>.
30. <https://www.sigmaaldrich.com/RU/en/product/sigma>.

Информация

Первое информационное сообщение VI ВСЕРОССИЙСКОЕ СОВЕЩАНИЕ ЗАВЕДУЮЩИХ КАФЕДРАМИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И РОДСТВЕННЫХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ

г. Уфа

Уфимский государственный нефтяной технический университет
17–19 сентября 2024 года

Уважаемые коллеги!

Приглашаем принять участие в VI Всероссийском совещании заведующих кафедрами органической химии и родственных специальностей.

В задачи Совещания входит обсуждение актуальных вопросов развития и совершенствования педагогической и исследовательской деятельности на кафедрах органической химии и родственных специальностей в отечественных образовательных учреждениях высшей школы.

Представляется важным рассмотреть результаты и перспективы сотрудничества и проведения совместных исследований по химии вузов и академических НИИ.

Тематика совещания включает вопросы подготовки научно-педагогических кадров высшей квалификации, работы аспирантуры и диссертационных советов.

Организаторы

- Ассоциация кафедр органической химии России
- Уфимский государственный нефтяной технический университет
- Академия наук Республики Башкортостан

Организационный комитет

Председатель: проф. Ненайденко В.Г. (Москва, МГУ)

Сопредседатель: ректор УГНТУ Баулин О.А. (Уфа)

Ученый секретарь: проф. Шавшукова С.Ю. (Уфа)

Члены оргкомитета:

проф. Аксенов А.В. (Ставрополь, СКФУ)

проф. Даминев Р.Р. (Уфа, АН РБ-УГНТУ)

член-корр. АН РБ, проф. Докичев В.А. (Уфа, АН РБ)

член-корр. АН РБ, проф. Злотский С.С. (Уфа, УГНТУ)

проф. Климочкин Ю.Н. (Самара, СамГТУ)

Просим **до 20.11.2023** направить ученому секретарю Шавшуковой С.Ю. (тел. +7 917 342 29 92) на электронную почту sshavshukova@mail.ru Регистрационную карту:

1. ФИО полностью.
2. Ученая степень, ученое звание.
3. Место работы, должность.
4. Служебный адрес.
5. Контактные данные (номер мобильного телефона, e-mail).
6. Форма участия: устный доклад (20-25 мин), устное сообщение (15 мин), стендовый доклад.

Всем, приславшим Регистрационную карту, будут направлены до 20.12.2023 условия участия и требования к оформлению тезисов докладов, а также подробности пребывания в Уфе в период Совещания.

Информация оргкомитета будет размещаться на сайте УГНТУ по ссылке <http://rusoil.net/ru/event/vi-vserossiyskoe-soveschanie-zaveduyuschikh-kafedrami-organicheskoy-khimii-i-rodstvennykh>