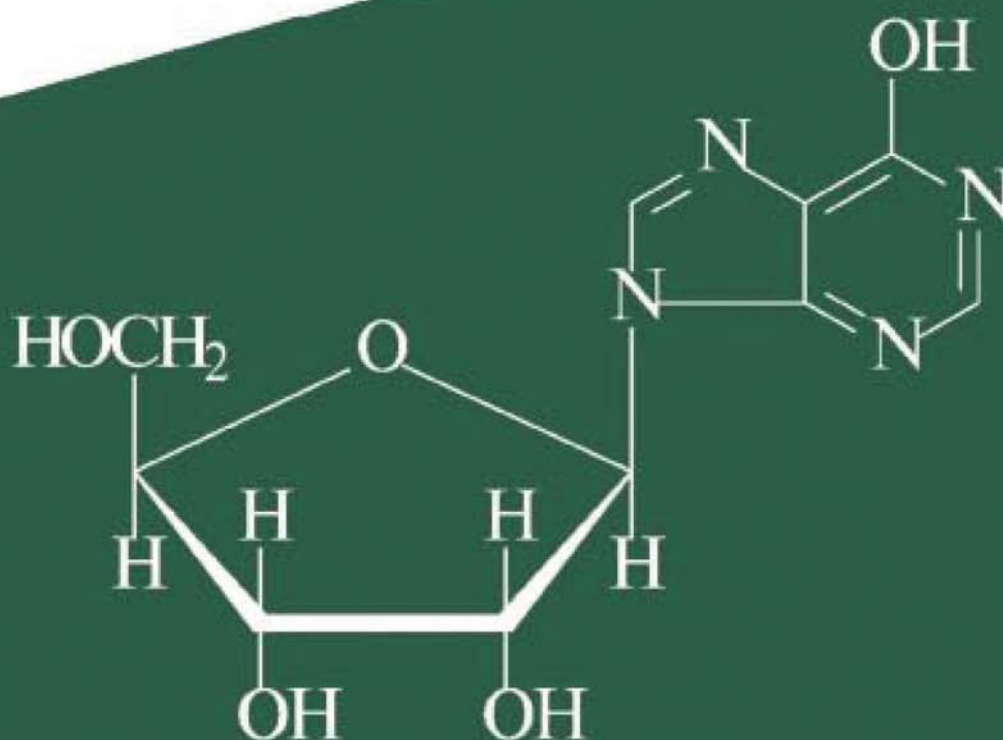


12+



ISSN 0869-8406

БАШКИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ



Том 31 №1 2024

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

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 31.03.2024. Дата выхода в свет 11.04.2024.

Формат 60x84 ¹/₈. Усл. печ. л. 12,5. Тираж 500 экз. Заказ №51.

Содержание

Contents

Раздел 1.4.3.

Мамедбейли Э. Г., Гаджиева Г. Э.,
Бабаева В. Г., Исмаилова С. В.
**Возможности использования оснований Манниха
в качестве компонентов анальгетических препаратов**

Галимов Д. И., Василюк К. С., Якупова С. М., Булгаков Р. Г.
**Синтез и люминесцентные свойства нового комплекса
двухвалентного европия с коричной кислотой
 $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$ (L = лиганд-анион $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOO}^-$)**

Султанова Р. М., Кулешина Г. З., Хуснутдинова Н. С.
**Синтез 2-фенил-1,3-оксазолов, 2-имидазолинонов
и 2-имидазолинтионов, содержащих
дитерпеновый фрагмент**

Хамиева Г. Г., Абдуллаева М. Б., Исмаилов И. Т.,
Агаев А. А., Мурадов М. М.
**Ингибирование коррозии стали в слабокислой
сероводородной среде анионными ПАВ,
синтезированными на основе растительных масел**

Раздел 1.4.9.

Молодочкина С. В., Лошадкин Д. В., Плисс Е. М.
Иницированное окисление адреналина

Кузаев А. К., Плисс Е. М.
**Магнитный эффект в окислении непредельных
соединений молекулярным кислородом**

Раздел 1.4.12.

Джафаров И. А.
Основания Манниха в качестве антиоксидантов

Нагиев Р. С., Бадикова А. Д., Борисов И. М.,
Сахибгареев С. Р., Султанова М. Р.
**Исследование структуры и термостойкости
нонамолибдоникелата (IV) аммония на поверхности оксида
алюминия для получения катализаторов гидроочистки
средних дистиллятов**

Мазитова А. К., Зарипов И. И., Аминова Г. К.
**Исследование термоокислительной стабильности
сложных эфиров дикарбоновых кислот**

Шишков А. Ю., Хлебникова Т. Д., Гришина И. Н.,
Хамидуллина И. В., Хлебников В. Н.
**Возможности использования эмульгаторов
марки «Неонол» в составе жидкостей
для обработки призабойной зоны пласта**

Ибрагимова М. Д., Ахмедов Ф. И., Амиров Ф. А.,
Байрамова С. Т., Ибрагимова Т. А.
**Исследование электропроводности нефтеполимерной
смолы, модифицированной
алкилароматическими углеводородами**

Органическая химия

- 5 Mammadbayli E. H., Hajiyeva G. E.,
Babayeva V. H., Ismayilova S. V.
**Possibilities of Using Mannich Bases
as Components of Analgesic Drugs**
- 12 Galimov D. I., Vasilyuk K. S., Yakupova S. M., Bulgakov R. G.
**Synthesis and Luminescent Properties
of a New Divalent Europium Complex
 $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$ (L = Ligand Anion $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOO}^-$)**
- 18 Sultanova R. M., Kuleshina G. Z., Khusnutdinova N. S.
**Synthesis of 2phenyl-1,3-Oxazoles, 2-Imidazolinones
and 2-Imidazolinthiones Containing
Diterpene Fragment**
- 26 Khamieva G. G., Abdullaeva M. B., Ismailov I. T.,
Agayev A. A., Muradov M. M.
**Inhibition of Steel Corrosion in a Slightly Acidic Hydrogen
Sulfide Environment by Anionic Surfactants
Synthesized from Vegetable Oils**

Биоорганическая химия

- 31 Molodochkina S. V., Loshadkin D. V., Pliss E. M.
Initiated Oxidation of Adrenaline
- 35 Kuzaev A. K., Pliss E. M.
**Magnetic Effect in the Oxidation of Unsaturated
Compounds by Molecular Oxygen**

Нефтехимия

- 39 Jafarov I. A.
Mannich Bases as Antioxidants
- 50 Nagiev R. S., Badikova A. D., Borisov I. M.,
Sakhigbareev S. R., Sultanova M. R.
**Study of Structure and Thermal Resistance
Ammonium Nonamolybdonicelate (IV) on the Surface
Aluminum Oxide for Preparing Catalysts
for Hydrotreating Middle Distillates**
- 57 Mazitova A. K., Zaripov I. I., Aminova G. K.
**Study of Thermal-Oxidating Stability
of the Dicarboxylic Acids Esters**
- 62 Shishkov A. Yu., Khlebnikova T. D., Grishina I. N.,
Khamidullina I. V., Khlebnikov V. N.
**Possibilities of Using Neonol Emulsifiers
in Fluids for Treating the Near-Wellbore
Formation Zone**
- 67 Ibragimova M. D., Akhmedov F. I., Amirov F. A.,
Bayramova S. T., Ibragimova T. A.
**Investigation of the Electrical Conductivity
of Oil-Polymer Resin Modified
with Alkylaromatic Hydrocarbons**

Раздел 1.4.2

Воронкова И. П., Винокурова Н. В., Михайлова И. В.,
Пупыкина К. А., Иванова Е. В.,
Филиппова Ю. В., Кузьмичева Н. А.
**Оценка содержания микроэлементов и выраженности
антиоксидантной активности лекарственных растений,
содержащих фенольные соединения**

71 Voronkova I. P., Vinokurova N. V., Mikhailova I. V.,
Pupykina K. A., Ivanova E. V.,
Filippova Yu. V., Kuzmicheva N. A.
**Assessment of the Content of Microelements
and the Severity of Antioxidant Activity
of Medicinal Plants Containing Phenolic Compounds**

Аналитическая химия

Раздел 1.4.1.

Павлова И. Н., Хафизова С. Р., Талипова Р. Р.
**Изучение устойчивости гранулированного
цеолита NaY высокой степени кристалличности
с иерархической пористой структурой
в водных растворах HCl и NaOH**

77 Pavlova I. N., Khafizova S. R., Talipova R. R.
**Studying of the Stability of Granular
Zeolite NaY With High Degree of Crystallinity
with Hierarchical Porous Structure
in Aqueous Solutions of HCl and NaOH**

Неорганическая химия

Раздел 2.6.12.

Долгих А. В., Кифель Н. Д., Рябов В. Г., Чудинов А. Н.
**Анализ продуктов деасфальтизации гудрона *n*-пентаном
и бензиновыми фракциями для оценки возможности
их переработки в процессе каталитического крекинга**

84 Dolgikh A. V., Kifel N. D., Ryabov V. G., Chudinov A. N.
**Applicability of the N-Pentane/Naphta Deasphalted Oil
as a Feed for the Fluid Catalytic Cracking Unit**

Хабрат Г. Р., Карапетян К. Г., Пузин Ю. И.
**Свойства ферроценсодержащих полимерных
композиций на основе полибутадиена**

91 Khabrat G. R., Karapetyan K. G., Puzin Yu. I.
**Properties of Ferrocene-Containing
Polybutadiene-Based Polymer Compositions**

Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Раздел 2.6.13.

Минченков Н. Д., Чуракова С. К.
**Дифференциальное уравнение
теплопроводности и конвективного теплообмена
в цилиндрической системе координат**

96 Minchenkov N. D., Churakova S. K.
**Differential Equation
of Thermal Conductivity and Convective Heat Transfer
in a Cylindrical Coordinate System**

Процессы и аппараты химических технологий

Э. Г. Мамедбейли (д.х.н., проф.), Г. Э. Гаджиева (к.х.н., в.н.с.),
В. Г. Бабаева (с.н.с.), С. В. Исмаилова (с.н.с.)

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОСНОВАНИЙ МАННИХА В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТОВ АНАЛЬГЕТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ

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

E. H. Mammadbayli, G. E. Hajiyeva, V. H. Babayeva, S. V. Ismayilova

POSSIBILITIES OF USING MANNICH BASES AS COMPONENTS OF ANALGESIC DRUGS

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: elder_mamedbeyli@mail.ru

Основания Манниха обладают высокой биологической активностью различного направления. В представленной статье рассмотрены анальгетические свойства оснований Манниха. Показано влияние использованных в реакции Манниха компонентов на анальгетическую активность синтезированных аминометокси-производных. Описано сравнение ряда синтезированных оснований Манниха с известными анальгетическими препаратами, широко используемыми в медицинской практике. Показаны перспективы их применения в фармацевтической химии.

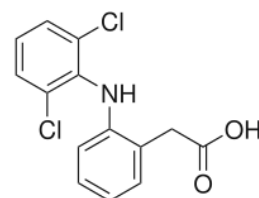
Ключевые слова: анальгетические вещества; биологическая активность; основания Манниха; реакция аминометилирования

Известно, что основания Манниха обладают высокой биологической активностью и находят самое широкое применение в фармацевтической химии. Ранее нами сообщалось о различной биологической активности этих соединений в зависимости от природы фрагментов, входящих в их состав¹⁻⁷. В настоящей работе рассмотрены результаты исследований в области изучения анальгетических свойств оснований Манниха. Так, в работе⁸ отмечается, что основания Манниха были выбраны для исследования 2D QSAR, чтобы установить значимую связь между структурными особенностями и анальгетической активностью. Синтезирован ряд новых оснований Манниха 1-(N-замещенных амино)метил]-2-замещенных производных бензимидазола, которые прошли проверку на

Mannich bases have high biological activity in various directions. This article discusses the analgesic properties of Mannich bases. The influence of the components used in the Mannich reaction on the analgesic activity of the synthesized aminomethoxy derivatives is shown. A comparison of a number of synthesized Mannich bases with known analgesic drugs widely used in medical practice is described. The prospects for their use in pharmaceutical chemistry are shown.

Key words: aminomethylation reaction; analgesic substances; biological activity; Mannich bases.

анальгетическую активность. Некоторые из этих соединений показали многообещающую анальгетическую активность по сравнению со стандартным препаратом диклофенаком натрия.

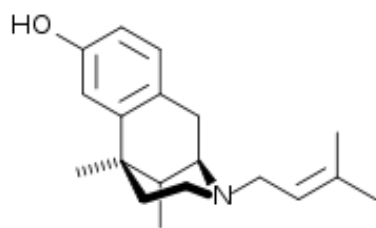


диклофенак

Реакцией Манниха на основе 2-[(2,4-динитрофенил)сульфанил]-5(6)-замещенные-1H-бензимидазолов с соответствующим вторичным амином и параформальдегидом в присутствии кон-

Дата поступления 24.12.23

центрированной соляной кислоты в этаноле получены новые основания Манниха⁹. Синтезированные соединения оценены на анальгетическую и противовоспалительную активность. Было обнаружено, что значительное число из них проявляет хорошую активность. Установлено, что 2-(2,4-динитрофенилсульфанил)-6-метокси-1-пирролидин-4-илметил-1Н-бензимидазол является более сильным анальгетиком, чем стандартный пентазоцин, и практически эквивалентен по противовоспалительной активности стандартному пентазоцину.



пентазоцин

В работе¹⁰ синтезирован ряд 5-арилиденпиридазин-3-онов, замещенных в положении 2 арилпиперазиноалкильным фрагментом, и оценено анальгетическое действие соединений. Пиридазины с 3-хлорфенилпиперазинометильным заместителем также обладают выраженным противовоспалительным и жаропонижающим действием. Анальгетическая активность у мышей была подвергнута анализу Ханша, и получена значительная корреляция с липофильностью и константами Гаммета.

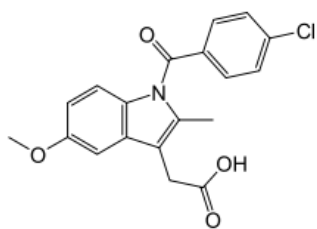
Реакцией 2-замещенных бензимидазолов с соответствующими альдегидом и ацетофенонами синтезирован ряд новых оснований Манниха 2-замещенных бензимидазолов¹¹. Структуры всех синтезированных соединений подтверждены данными элементного анализа, ИК, ¹H, ¹³C-ЯМР и ЖХ-МС. Соединения оценивали на анальгетическую и противовоспалительную активность *in vivo*. Показано, что синтезированные основания Манниха проявили значительную анальгетическую и противовоспалительную активность и не вызывают побочных явлений со стороны желудочно-кишечного тракта.

Описан синтез новой серии оснований Манниха 5-метил-3-замещенных пиперазинометил-2-бензоксазолинонов^{12, 13}. Структуры синтезированных соединений установлены методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, а также элементного анализа. Соединения исследовали на предмет их противовоспалительной и анальгетической активности *in vivo* в двух различных биоанализах в тестах на мышцах. Кроме того, были определены ulcerогенные эффекты соединений. Среди протестиро-

ванных производных наиболее многообещающие результаты получены для соединений, несущих электроноакцепторные заместители (F, Cl, COCH₃) в *para*-положении фенильного ядра пиперазинового кольца в положении 3 бензоксазолинонового фрагмента. Анальгезирующая активность всех соединений выше, чем их противовоспалительная активность, и поэтому такая высокая анальгетическая активность указывает на то, что соединения могут проявлять центральный эффект.

Синтезированы восемнадцать новых оснований Манниха конденсацией эквимольных количеств соответствующих производных 6-замещенных-2-аминобензоизола с 4-замещенными ацетофенонами в присутствии формальдегида и концентрированной соляной кислоты^{14, 15}. Чистоту и гомогенность синтезированных соединений стандартно проверяли методом ТСХ с использованием систем растворителей бензол:метанол (50:50 по объему). Все синтезированные соединения были охарактеризованы методами ИК-Фурье, ¹H, ¹³C-ЯМР и масс-спектроскопии. Из синтезированных соединений некоторые были выбраны случайным образом и проверены на анальгетическую активность, однако лишь немногие соединения проявили превосходную активность по сравнению со стандартными лекарствами.

В работе¹⁶ был получен ряд производных 2-[[4-(замещенный фенил/бензил)-1-пиперазинилметил]-6-(4-метоксифенил)-3(2Н)пиридазинона и исследован на анальгетическую и противовоспалительную активность. Структуры этих новых производных пиридазинона подтверждены их ИК- и ¹H-ЯМР-спектрами, а также элементным анализом. Среди полученных соединений наиболее перспективным анальгетиком и противовоспалительным средством оказался 2-[[4-(4-фторфенил)-1-пиперазинилметил]-6-(4-метоксифенил)-3(2Н)пиридазином. Это соединение показало более сильную анальгетическую активность, чем ацетилсалициловая кислота, в тесте на корчи, вызванные фенилбензохиноном. Также он показал противовоспалительную активность, сравнимую с активностью стандартного соединения индометацина, в отношении каррагинан-индуцированного отека лапы. Побочные эффекты соединений исследовали на слизистой оболочке желудка. Ни одно из соединений не продемонстрировало ulcerогенного действия на желудок по сравнению с референтными нестероидными противовоспалительными препаратами. На основании имеющихся данных установлена связь структура-активность ряда 2-[[4-(замещенный-фенил/бензил)-1-пиперазинилметил]-6-(4-метоксифенил)-3(2Н)пиридазинов.



индометацин

2,4,5-трифенилимидазол синтезировали кипячением бензоина, бензальдегида и ацетата аммония в эквимольных количествах¹⁷. Основания Манниха были синтезированы с использованием абстрагируемого водорода, присутствующего в 2,4,5-трифенилимидазоле, поскольку различные лекарства, полученные реакцией Манниха, оказались более эффективными и менее токсичными, чем их исходные лекарства. Различные основания Манниха 2,4,5-трифенилимидазола – 5-((2,4,5-трифенил-1Н-имидазол-1-ил)метил)-1Н-бензо[d]-имидазол, 5-((2,4,5-трифенил-1Н-имидазол-1-ил)метил)-1Н-бензо[d][1,2,3]триазол, 3-(2,4,5-трифенил-1Н-имидазол-1-ил)метил)морфолин, N,N-диметил(2,4,5-трифенил-1Н-имидазол-1-ил)метанамин и N-этил-N-((2,4,5-трифенил-1Н-имидазол-1-ил)метил)этанамин синтезированы с выходами 61.4, 66.7, 78, 75.2, 73 % соответственно. Все синтезированные соединения охарактеризованы на основании данных элементного анализа, ИК- и ¹Н-ЯМР-спектроскопии. Все тестируемые соединения показали противовоспалительную и обезболивающую активность от умеренной до хорошей.

В работе¹⁸ была исследована новая серия оснований Манниха 1-((1-замещенный-этил-1Н-бензо[d]имидазол-2-ил)метил)-2-замещенный-фенилпиразолидин-3,5-диона. Они были синтезированы и оценены как антиноцицептивные агенты на мышах. Структуры полученных продуктов были выяснены с использованием методов ИК, ¹Н-ЯМР и масс-спектропии. Некоторые соединения показали многообещающую анальгетическую активность по сравнению со стандартным препаратом диклофенак натрия.

Исследования анальгетической активности оснований Манниха также рассматривалось и в более ранних работах^{19, 20}.

Основания Шиффа и фенилгидразон изатина были получены путем взаимодействия изатина и соответствующих ароматических первичных аминов/гидразинов²¹. Реакцией их с формальдегидом и дифениламино синтезирован новый ряд соответствующих N-оснований Манниха. Химическое строение подтверждено данными ¹Н-ЯМР, ИК-спектрометрии и элементного анализа. Соединения были проверены на анальгетическую, противовоспалительную и жаропонижающую ак-

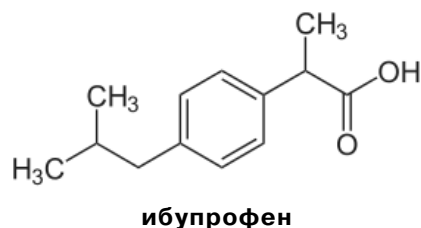
тивность. Установлено, что 1-дифениламинометил-3-(1-нафтилимино)-1,3-дигидроиндол-3-он, 3-(1-нафтилимино)-5-бром-1,3-дигидроиндол-2-он и 1-дифениламинометил-3-(4-метилфенилимино)-1,3-дигидроиндол-3-он проявляют наибольшую анальгетическую, противовоспалительную и жаропонижающую активность соответственно. Наиболее активным соединением ряда оказался 1-дифениламинометил-3-(4-метилфенилимино)-1,3-дигидроиндол-3-он.

Основания Манниха дегидрозингерона синтезированы реакцией Манниха с гидрохлоридами диалкиламина, а также альдольной конденсацией ванилина с диалкиламинобутан-2-оном²². Сообщается, что они проявляли противовоспалительное, обезболивающее и жаропонижающее действие.

Целью работы²³ являлся синтез и оценка обезболивающего, противовоспалительного и противомикробного действия некоторых новых оснований Шиффа и Манниха производных изатина. Синтезирован ряд новых производных 3-(4-(2-(замещенных бензилиденамино)тиазол-4-ил)-фенилимино)-1-((диметиламино)метил)-5-фториндолин-2-она оснований Шиффа и Манниха. с использованием различных ароматических альдегидов с производными изатина. Химическое строение всех синтезированных соединений подтверждено методами ИК, ¹Н-ЯМР, масс-спектров и элементного анализа. Все синтезированные соединения прошли проверку на анальгетическую, противовоспалительную и противомикробную активность. Результаты анальгетической, противовоспалительной и антимикробной активности показали, что некоторые из синтезированных соединений показали многообещающие результаты. В ходе этого исследования были выявлены мощные обезболивающие, противовоспалительные и антимикробные агенты, и эти молекулы будут подвергнуты дальнейшим исследованиям в клиниках.

Новый ряд замещенных производных 1,3,4-оксадиазола был синтезирован путем конденсации различных аминов с 5-(1-(4-изобутилфенил)-этил)-1,3,4-оксадиазол-2(3Н)-тионов в присутствии формальдегида²⁴. Структура синтезированных соединений охарактеризованы на основе физико-химического, спектрального и элементного анализа. Все новые синтезированные соединения были протестированы *in vivo* на их противовоспалительную активность при индуцированном каррагинаном отеке лапы крысы. Соединения, проявившие хорошую противовоспалительную активность, были дополнительно проверены на предмет их анальгетического, жаропонижающего и ulcerогенного действия. Результаты противовоспалительных исследований показали, что некоторые соединения показали многообещающую

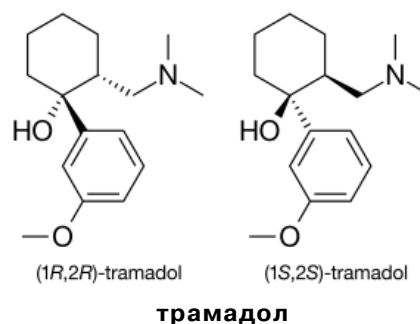
анальгетическую активность, в том числе по сравнению со стандартным препаратом ибупрофеном.



Новая серия производных N'-((1-(замещенный амино)метил)-2-оксоиндолин-3-илиден)-4-(2-(метил/фенил)-4-оксохиназолин-3(4H)-ил)-бензогидразида была разработана и синтезирована из антралиновой кислоты²⁵. Все синтезированные соединения охарактеризованы спектроскопическими методами и элементным анализом. Для скрининга анальгетической и противовоспалительной активности были проведены методика отдергивания хвоста и тест на отек лапы, индуцированный каррагинаном, соответственно. Все соединения также исследовали на их ульцерогенность. Некоторые соединения проявили значительную активность, в частности 53 и 69 % в дозе 10 и 20 мг/кг соответственно. Они также продемонстрировали 47% (10 мг/кг) и 65% (20 мг/кг) противовоспалительную активность, что составляет одну четверть язвенного индекса референтных препаратов диклофенака и аспирина.

Синтезированы основания Шиффа изатина с аминотиазолом, его N-Манниховы основания и производные спироизатина²⁶. Их химическая структура была подтверждена данными инфракрасного, ¹H-ядерного магнитного резонанса и элементного анализа. Антимикробную активность оценивали в отношении четырех патогенных бактерий и двух патогенных грибов. Противовоспалительную активность и обезболивающее действие тестировали на крысах. Установлено, что полученные соединения активны в отношении бактерий и грибов, и проявляли противовоспалительную активность, имея процентное значение защиты 34.69, 32.65, 38.77 и 36.73 по сравнению с процентным значением защиты 46.93. Также эти соединения продемонстрировали анальгетическую активность с % защиты 67.51, 64.78 и 49.81 по сравнению со стандартом с % защиты 79.56.

Синтез и исследование анальгетической активности ряда 6-(алкиламино)-метилгексагидро-5-арил- и аралкил-4,7-метаноиндан-5-олов и соответствующих пропионатных эфиров описаны в работе²⁷. Некоторые из этих соединений продемонстрировали легкую анальгезирующую эффективность, сравнимую с эффективностью трамадола.



Сообщается²⁸, что бензодиазепины и их полициклические производные представляют собой очень важный класс биологически активных соединений. Они находят многочисленные новые применения и широко используются в качестве противосудорожного, противовоспалительного, болеутоляющего, снотворного, седативного и антидепрессивного средства. В этой работе 1,5-бензодиазепины были синтезированы конденсацией *o*-фенилендиамина и кетонов, например, циклогексанона в присутствии сульфатированного циркония (катализатор). Основания Манниха были синтезированы с ацетофеноном, *p*-нитроацетофеноном, *n*-хлорацетофеноном и формальдегидом. Все синтезированные соединения были охарактеризованы методами ¹H ЯМР и ИК спектрального анализа. Синтезированные соединения были проверены на анальгетическую активность (как центральные, так и периферические). Было обнаружено, что полученные соединения обладают хорошей периферической анальгетической активностью, а некоторые из них также обладают и хорошей центральной анальгетической активностью.

Реакция 1H-индол-2,3-диона с замещенными анилинами в присутствии уксусной кислоты дает основания Шиффа^{29,30}. Реакция оснований Шиффа с различными вторичными аминами в присутствии формальдегида дает основания Манниха. Синтезированные основания Манниха были проверены на антибактериальную, анальгетическую и противовоспалительную активность стандартными методами. Строение соединений подтверждено физическими и спектральными данными. Показана высокая анальгетическая активность этих соединений.

Ряд нескольких новых индоловых оснований Манниха был синтезирован из индола путем реакции с соответствующим альдегидом и различными соединениями, содержащими вторичный амин³¹. Синтезированные соединения охарактеризованы методами ИК- и ЯМР ¹H-спектрального анализа. Все синтезированные соединения проявили значительную антиноцицептивную активность и проявили умеренную антимикробную активность.

Синтезированы новые основания Шиффа и Манниха производных изатина³². Структуры этих соединений установлены методами ИК, ¹H-ЯМР анализа. Все соединения оценивали на анальгетическую и ulcerогенную активность. Большинство соединений проявляли значительную анальгетическую активность и меньшую ulcerогенную активность по сравнению со стандартными препаратами.

Целью работы³³ было синтезировать некоторые новые основания N-Манниха производных гексагидрохиназолин-2-она и оценить их эффективность, что обусловлено фармакологической активностью этих соединений, такой как анальгетическая, антибактериальная и двигательная активность. В этом исследовании целевой продукт синтезируется трехстадийным процессом: на первой стадии производные 2-бензилидена были синтезированы из циклогексанона и бензальдегида. На следующем этапе из продукта первого этапа (2-бензилидена) синтезировали 3-амино,4-фенил,3,4,5,6,7,8-гексагидрохиназолин-2-он и гидроклорид полукарбазида. Конечные производные синтезировали реакцией Манниха. Синтези-

рованные производные N-Маниховые основания 2-амино-4-фенил-3,4,5,6,7,8 гексагидрохиназолин-2-она были охарактеризованы с помощью ИК-Фурье-спектроскопии, ЯМР ¹H и других физико-химических методов. Показано, что все синтезированные производные показали хорошую анальгетическую, антибактериальную и двигательную активность.

Анальгетические свойства оснований Манниха также стали объектом исследований в работах^{34, 35}.

Таким образом, основания Манниха обладают высокой анальгетической активностью, в связи с чем они находят широкое применение в медицинской практике. Поэтому поиск новых оснований Манниха с различной химической структурой, изучение взаимосвязи строения этих соединений с их биологической активностью представляет как научный, так и практический интерес с точки зрения органической и фармацевтической химии. В связи с этим продолжение исследований в этой области имеет определенную актуальность на современном этапе развития фармакологии и фармацевтики.

Литература

1. Мамедбейли Э.Г., Аюбов И.Г., Исмаилова С.В., Гаджиева Г.Э. Биологически активные пиперидинсодержащие основания Манниха // Баш. хим. ж. – 2022. – Т.29, №2. – С.29-42.
2. Гаджиева Г.Э. Антифунгальная активность аминометоксипроизводных норборненового ряда // Вестник Башкирского государственного медицинского университета. – 2022. – №4. – С.19-33.
3. Гаджиева Г.Э. Аминофеноксипроизводные норборнена в качестве бактерицидных препаратов // Известия Тульского государственного университета. Серия Естественные науки. – 2023. – №1. – С.27-36.
4. Гасанова К.Ф. Применение оснований Манниха в качестве препаратов для лечения малярии // Вестник Башкирского государственного педагогического университета. – 2023. – №3. – С.52-58.
5. Исмаилова С.В. Применение оснований Манниха в качестве антиконвульсантных препаратов // Вестник Башкирского государственного педагогического университета. – 2023. – №3. – С.89-94.
6. Мамедбейли Э.Г., Бабаева В.Г. Цитотоксические свойства оснований Манниха // Вестник Башкирского государственного педагогического университета. – 2023. – №3. – С.100-106.
7. Эфендиева К.М. Основания Манниха в качестве ноотропных препаратов // Вестник Башкирского государственного педагогического университета. – 2023. – №3. – С.149-154.
8. Datar P.A., Limaye S.A. Design and Synthesis of Mannich bases as Benzimidazole Derivatives as Analgesic Agents // Antiinflamm. Antiallergy Agents Med, Chem. – 2015. – V.14, №1. – Pp.35-46.
9. Gangula M.R., Reddy Y.N., Vijayakumar B. Evaluation of analgesic and anti-inflammatory activities of N-mannich bases of substituted 2-

References

1. Mammadbeyli E.H., Ayyubov I.H., Ismailova S.V., Hadjiev G.E. *Biologicheskii aktivnye piperidinsoderzhashie osnovaniya Mannikha* [Biologically active piperidine-containing Mannich bases]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2022, vol.29, no.2, pp.29-42.
2. Gadzhieva G.E. *Antifungalnaya aktivnost aminometokspiroizvodnykh norbornenovogo ryada* [Antifungal activity of aminomethoxy derivatives of the norbornene series]. *Vestnik Bashkirskogo Gosudarstvennogo Meditsinskogo Universiteta* [Bulletin of the Bashkir State Medical University], 2022, no.4, pp.19-33.
3. Gadzhieva G.E. *Aminophenoksipiroizvodnye norbornena v kachestve bakteritsidnykh preparatov* [Aminophenoxy derivatives of norbornene as bactericidal drugs]. *Izvestiya Tulkogo Gosudarstvennogo Universiteta. Seriya Estestvennye nauki* [News of Tula State University. Series Natural Sciences], 2023, no.1, pp.27-36.
4. Gasanova K.F. *Primenenie osnovaniy Mannikha v kachestve preparatov dlya lecheniya malyarii* [The use of Mannich bases as drugs for the treatment of malaria]. *Vestnik Bashkirskogo Gosudarstvennogo Pedagogicheskogo Universiteta* [Bulletin of the Bashkir State Pedagogical University], 2023, no.3, pp.52-58.
5. Ismailova S.V. *Primenenie osnovaniy Mannikha v kachestve antikonvulsantnykh preparatov* [The use of Mannich bases as anticonvulsant drugs]. *Vestnik Bashkirskogo Gosudarstvennogo Pedagogicheskogo Universiteta* [Bulletin of the Bashkir State Pedagogical University], 2023, no.3, pp.89-94.
6. Mammadbayli E.H., Babaeva V.H. *Tsitotoksicheskiye svoystva osnovaniy Mannikha* [Cytotoxic properties of Mannich bases]. *Vestnik Bashkirskogo Gosudarstvennogo Pedagogicheskogo Universiteta* [Bulletin of the Bashkir State Pedagogical University], 2023, no.3, pp.100-106.

- mercapto-1H-benzimidazoles // International Journal of Applied Biology and Pharmaceutical Technology.– 2013.– V.4, №1.– Pp.38-46.
10. Rubat C., Coudert P., Albuissou E. Synthesis of Mannich Bases of Arylidene-pyridazinones as Analgesic Agents // Journal of Pharmaceutical Sciences.– 1992.– V.81, №11.– Pp.1084-1087.
11. Kumar N., Sharma C.S., Ranawat M. Synthesis, analgesic and anti-inflammatory activities of novel mannich bases of benzimidazoles // Journal of Pharmaceutical Investigation.– 2014.– V.45, №1.– Pp.65-71.
12. Gokhan N., Koksall M., Kupeli E. Some New Mannich Bases of 5-Methyl-2-Benzoxazolinones With Analgesis and Anti-Inflammatory Activities // Turkish Journal of Chemistry.– 2005.– V.29, №4.– Pp.31-39.
13. Koksall M., Gokhan N., Kupeli E. Analgesic and antiinflammatory activities of some new Mannich bases of 5-nitro-2-benzoxazolinones // Arch. Pharm. Res.– 2007.– V.30, №4.– Pp.419-424.
14. Bele D.S., Singhvi I. Synthesis of Some Mannich Bases of 6-Substituted-2-Aminobenzothiazole as Analgesic // Research Journal of Pharmacy and Technology.– 2014.– V.7, №3.– Pp.316-321.
15. Bele D.S., Singhvi I. Synthesis, anti-inflammatory and ulcerogenic activity of some Mannich bases of 6-substituted-2-aminobenzothiazole // International Journal of Research in Pharmacy and Chemistry.– 2011.– V.1, №4.– Pp.1058-1065.
16. Gokce M., Bakir G., Sahin M.F. Synthesis of new Mannich bases of arylpyridazinones as analgesic and anti-inflammatory agents // Arzneimittelforschung.– 2005.– V.55, №6.– Pp.318-325.
17. Arora R., Gill N.S., Kapoor R. Synthesis of 2,4,5-Triphenylimidazoles Novel Mannich Bases as Potential Antiinflammatory and Analgesic Agents // Current Research in Chemistry.– 2012.– V.4, №4.– Pp.99-109.
18. Tiwari A., Singh A. Synthesis and antinociceptive activity of novel mannich base derivatives of some new fused 3,5-pyrazolidinedione // J. Adv. Pharm. Tech. Res.– 2014.– V.5, №1.– Pp.41-47.
19. Wilson W., Kyi Z-Y. Synthetic analgesics and related compounds. Part IV. Mannich bases from phenyl-substituted acetones // Journal of the Chemical Society.– 1952.– №8.– Pp.1321-1326.
20. Welch W.M., Harbert C.A., Sarqes R. Analgesic and tranquilizing activity of 5,8-disubstituted 1-tetralone Mannich bases // J. Med. Chem.– 1977.– V.20, №5.– Pp.699-705.
21. Sridhar S.K., Ramesh A. Synthesis and pharmacological activities of hydrazones, Schiff and Mannich bases of isatin derivatives // Biol. Pharm. Bull.– 2001.– V.24, №10.– Pp.1149-1152.
22. Jayasekhar P., Rao S.B., Santhakumari G. Synthesis And Pharmacological Activity Of Some Mannich Bases Of Dehydrozingerone // Indian Journal of Pharmaceutical Sciences.– 1998.– V.60, №4.– Pp.191-195.
23. Prakash C.R., Raja S., Govindaraj S. Synthesis, analgesic, anti-inflammatory and *in vitro* antimicrobial studies of some novel schiff and mannich base of 5-substituted isatin derivatives // International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences.– 2014.– V.6, №10.– Pp.160-166.
7. Efendiyeva K.M. *Osnovaniya Mannikha v kachestve nootropnykh preparatov* [Mannich's bases as nootropic drugs]. *Vestnik Bashkirskogo Gosudarstvennogo Pedagogicheskogo Universiteta* [Bulletin of the Bashkir State Pedagogical University], 2023, no.3, pp.149-154.
8. Datar P.A., Limaye S.A. [Design and Synthesis of Mannich bases as Benzimidazole Derivatives as Analgesic Agents]. *Antiinflamm. Antiallergy Agents Med, Chem*, 2015, vol.14, no.1, pp.35-46.
9. Gangula M.R., Reddy Y.N., Vijavakumar B. [Evaluation of analgesic and anti-inflammatory activities of N-mannich bases of substituted 2-mercapto-1H-benzimidazoles]. *International Journal of Applied Biology and Pharmaceutical Technology*, 2013, vol.4, no.1, pp.38-46.
10. Rubat C., Coudert P., Albuissou E. [Synthesis of Mannich Bases of Arylidene-pyridazinones as Analgesic Agents]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1992, vol.81, no.11, pp.1084-1087.
11. Kumar N., Sharma C.S., Ranawat M. [Synthesis, analgesic and anti-inflammatory activities of novel Mannich bases of benzimidazoles]. *Journal of Pharmaceutical Investigation*, 2014, vol.45, no.1, pp.65-71.
12. Gokhan N., Koksall M., Kupeli E. [Some New Mannich Bases of 5-Methyl-2-Benzoxazolinones With Analgesis and Anti-Inflammatory Activities]. *Turkish Journal of Chemistry*, 2005, vol.29, no.4, pp.31-39.
13. Koksall M., Gokhan N., Kupeli E. [Analgesic and antiinflammatory activities of some new Mannich bases of 5-nitro-2-benzoxazolinones]. *Arch. Pharm. Res.*, 2007, vol.30, no.4, pp.419-424.
14. Bele D.S., Singhvi I. [Synthesis of Some Mannich Bases of 6-Substituted-2-Aminobenzothiazole as Analgesic]. *Research Journal of Pharmacy and Technology*, 2014, vol.7, no.3, pp.316-321.
15. Bele D.S., Singhvi I. [Synthesis, anti-inflammatory and ulcerogenic activity of some Mannich bases of 6-substituted-2-aminobenzothiazole]. *International Journal of Research in Pharmacy and Chemistry*, 2011, vol.1, no.4, pp.1058-1065.
16. Gokce M., Bakir G., Sahin M.F. [Synthesis of new Mannich bases of arylpyridazinones as analgesic and anti-inflammatory agents]. *Arzneimittelforschung*, 2005, vol.55, no.6, pp.318-325.
17. Arora R., Gill N.S., Kapoor R. [Synthesis of 2,4,5-Triphenylimidazoles Novel Mannich Bases as Potential Antiinflammatory and Analgesic Agents]. *Current Research in Chemistry*, 2012, vol.4, no.4, pp.99-109.
18. Tiwari A., Singh A. [Synthesis and antinociceptive activity of novel Mannich base derivatives of some new fused 3,5-pyrazolidinedione]. *J. Adv. Pharm. Tech. Res*, 2014, vol.5, no.1, pp.41-47.
19. Wilson W., Kyi Z-Y. [Synthetic analgesics and related compounds. Part IV. Mannich bases from phenyl-substituted acetones]. *Journal of the Chemical Society*, 1952, no.8, pp.1321-1326.
20. Welch W.M., Harbert C.A., Sarqes R. [Analgesic and tranquilizing activity of 5,8-disubstituted 1-tetralone Mannich bases]. *J. Med. Chem*, 1977, vol.20, no.5, pp.699-705.
21. Sridhar S.K., Ramesh A. [Synthesis and pharmacological activities of hydrazones, Schiff and Mannich bases of isatin derivatives]. *Biol. Pharm. Bull.*, 2001, vol.24, no.10, pp.1149-1152.
22. Jayasekhar P., Rao S.B., Santhakumari G. [Synthesis And Pharmacological Activity Of Some Mannich Bases

24. Singhhai A., Gupta M.K. Synthesis, characterization and pharmacological evaluation of Mannich bases of 1,3,4-oxadiazole derivative // *Journal of Advanced Scientific Research*.– 2020.– V.1, №1.– Pp.70-76.
25. Saravanan G., Alagarsamy V., Prakash C.R. Synthesis, analgesic, anti-inflammatory and ulcerogenic properties of some novel N'-((1-(substituted amino)methyl)-2-oxoindolin-3-ylidene)-4-(2-(methyl/phenyl)-4-oxoquinazolin-3(4H)-yl)benzohydrazide derivatives // *Drug Discov. Ther.*– 2012.– V.6, №2.– Pp.78-87.
26. Mondal P., Banerjee M., Jana S., Bose A. Synthesis and Evaluation of 1,3 Di-Substituted Schiff, Mannich Bases and Spiro Isatin Derivatives // *Journal of Young Pharm.*– 2010.– V.2, №2.– Pp.169-172.
27. Aboul-Enein M.N., El-Azzouny A., Abdallah N.A. Synthesis of some 6-(alkylamino)-methyl hexahydro-5-aryl and aalkyl-4,7-merhanoinidan-5-ols and certain of their propionate esters as analgesics // *Med. J. Islamic World Acad. Sci.*– 1993.– V.6, №2.– Pp.99-107.
28. Pandeya S.N., Raiput S.N. Synthesis & Analgesic Activity of Mannich & Schiff Bases of 1,5-Benzodiazepines // *Indo Global Journal of Pharmaceutical Sciences*.– 2012.– V.2, №1.– Pp.76-84
29. Patro V.J., Panda C.S., Sahoo B. Synthesis and screening for antibacterial, analgesic and anti-inflammatory activity of Mannich bases derived from 1H-indole-2,3-dione // *Journal of the Indian Chemical Society*.– 2012.– V.89, №7.– Pp.913-918.
30. Pandeya S.N., Sriram D., Alagarsamy V. Synthesis and evaluation of some novel Schiff and Mannich bases indole-2,3-diones as potential antimicrobial, analgesic and anti-inflammatory agents // *Acta Pharmaceutica Turktca*.– 1999.– V.51, №4.– Pp.153-158.
31. Kalusalingam A., Sunilson J.A., Kulkarini S.D. Antinociceptive and Antimicrobial Evaluation of Mannich Bases of 1H-Indoles // *International Journal of Applied Biology and Pharmaceutical Technology*.– 2010.– V.1, №1.– Pp.502-509.
32. Ramachandran S., Uma Maheswari V. Synthesis, analgesic and ulcerogenic evaluation of some novel Schiff and Mannich bases of isatin derivatives // *International Journal of Pharma and Bio Sciences*.– 2011.– V.2, №1.– Pp.251-260.
33. Byju K., Jayalakshmi B. Analgesics, Antibacterial and Locomotor activity of synthesised Mannich bases of Quinazoline 2-one derivatives // *International Journal of Advances in Pharmacy, Biology and Chemistry*.– 2015.– V.4, №1.– Pp.238-246.
34. Tasci H., Ayci A., Can O.D., Kelekci G. Novel Triazole Based Mannich Bases As Analgesic And Antiinflammatory Agents // XXV EFMC International Symposium On Medicinal Chemistry.– Ljubljana, Sloveniya.– 2018.– Pp.11-13.
35. Rajasekaran A., Rajamanickam V., Thirupathy R. Analgesic and anti-epileptic activity of N-Mannich bases of some substituted benzotriazoles // *International Journal of Chemical Sciences*.– 2004.– V.2, №3.– Pp.445-449.
23. Prakash C.R., Raja S., Govindaraj S. [Synthesis, analgesic, anti-inflammatory and *in vitro* antimicrobial studies of some novel schiff and mannich base of 5-substituted isatin derivatives]. *International Journal of Pharmacy and Pharmacuetical Sciences*, 2014, vol.6, no.10, - pp.160-166.
24. Singhhai A., Gupta M.K. [Synthesis, characterization and pharmacological evaluation of Mannich bases of 1,3,4-oxadiazole derivative]. *Journal of Advanced Scientific Research*, 2020, vol.1, no.1, pp.70-76.
25. Saravanan G., Alagarsamy V., Prakash C.R. [Synthesis, analgesic, anti-inflammatory and ulcerogenic properties of some novel N'-((1-(substituted amino)methyl)-2-oxoindolin-3-ylidene)-4-(2-(methyl/phenyl)-4-oxoquinazolin-3(4H)-yl)benzohydrazide derivatives]. *Drug Discov. Ther.*, 2012, vol.6, no.2, pp.78-87.
26. Mondal P., Banerjee M., Jana S., Bose A. [Synthesis and Evaluation of 1,3 Di-Substituted Schiff, Mannich Bases and Spiro Isatin Derivatives]. *Journal of Young Pharm.*, 2010, vol.2, no.2, pp.169-172.
27. Aboul-Enein M.N., El-Azzouny A., Abdallah N.A. [Synthesis of some 6-(alkylamino)-methyl hexahydro-5-aryl and aalkyl-4,7-merhanoinidan-5-ols and certain of their propionate esters as analgesics]. *Med. J. Islamic World Acad. Sci.*, 1993, vol.6, no.2, pp.99-107.
28. Pandeya S.N., Raiput S.N. [Synthesis & Analgesic Activity of Mannich & Schiff Bases of 1,5-Benzodiazepines]. *Indo Global Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2012, vol.2, no.1, pp.76-84.
29. Patro V.J., Panda C.S., Sahoo B. [Synthesis and screening for antibacterial, analgesic and anti-inflammatory activity of Mannich bases derived from 1H-indole-2,3-dione]. *Journal of the Indian Chemical Society*, 2012, vol.89, no.7, pp.913-918.
30. Pandeya S.N., Sriram D., Alagarsamy V. [Synthesis and evaluation of some novel Schiff and Mannich bases indole-2,3-diones as potential antimicrobial, analgesic and anti-inflammatory agents]. *Acta Pharmaceutica Turktca*, 1999, vol.51, no.4, pp.153-158.
31. Kalusalingam A., Sunilson J.A., Kulkarini S.D. [Antinociceptive and Antimicrobial Evaluation of Mannich Bases of 1H-Indoles]. *International Journal of Applied Biology and Pharmaceutical Technology*, 2010, vol.1, no.1, pp.502-509.
32. Ramachandran S., Uma Maheswari V. [Synthesis, analgesic and ulcerogenic evaluation of some novel Schiff and Mannich bases of isatin derivatives]. *International Journal of Pharma and Bio Sciences*, 2011, vol.2, no.1, pp. 251-260.
33. Byju K., Jayalakshmi B. [Analgesics, Antibacterial and Locomotor activity of synthesised Mannich bases of Quinazoline 2-one derivatives]. *International Journal of Advances in Pharmacy, Biology and Chemistry*, 2015, vol.4, no.1, pp.238-246.
34. Tasci H., Ayci A., Can O.D., Kelekci G. [Novel Triazole Based Mannich Bases As Analgesic And Antiinflammatory Agents]. XXV EFMC International Symposium On Medicinal Chemistry, Ljubljana, Sloveniya, 2018, pp.11-13.
35. Rajasekaran A., Rajamanickam V., Thirupathy R. [Analgesic and anti-epileptic activity of N-Mannich bases of some substituted benzotriazoles]. *International Journal of Chemical Sciences*, 2004, vol.2, no.3, pp.445-449

Д. И. Галимов (к.ф.-м.н., с.н.с.)¹, К. С. Василюк (м.н.с.)¹,
С. М. Якупова (к.х.н., м.н.с.)¹, Р. Г. Булгаков (д.х.н., в.н.с.)²

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НОВОГО КОМПЛЕКСА ДВУХВАЛЕНТНОГО ЕВРОПИЯ С КОРИЧНОЙ КИСЛОТОЙ $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$ ($\text{L} = \text{ЛИГАНД-АНИОН } \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOO}^-$)

¹ Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, лаборатория химии высоких энергий и катализа
450075, г. Уфа, пр. Октября, 141; e-mail: galimovdi@mail.ru

² Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН
450075, г. Уфа, пр. Октября, 71; e-mail: profbulgakov@yandex.ru

D. I. Galimov¹, K. S. Vasilyuk¹, S. M. Yakupova¹, R. G. Bulgakov²

SYNTHESIS AND LUMINESCENT PROPERTIES OF A NEW DIVALENT EUROPIUM COMPLEX $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$ ($\text{L} = \text{LIGAND ANION } \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOO}^-$)

¹ Institute of Petrochemistry and Catalysis of the Ufa Federal Research Center of the RAS
141, Prospekt Oktyabrya Str., 450075, Ufa, Russia; e-mail: galimovdi@mail.ru

² Institute of Molecule and Crystal Physics of the Ufa Federal Research Center of the RAS
71, Prospekt Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia; e-mail: profbulgakov@yandex.ru

Впервые получен новый люминесцирующий комплекс двухвалентного европия $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$ ($\text{L} = \text{лиганд-анион коричной кислоты } \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOO}^-$) при взаимодействии кристаллогидрата циннамата европия(III) $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с диизобутилалюминий-гидридом ($(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlH}$, ДИБАГ) в тетрагидрофуране (ТГФ) при комнатной температуре и атмосферном давлении. Комплекс $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$ выделен в твердом виде и охарактеризован с применением комплексо- метрического титрования (Eu^{2+}) и элементного анализа (С, Н, О). Выход комплекса $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$ составил 68%. Измерен квантовый выход фотолюминесценции (ФЛ) комплекса ($\phi_{\text{ФЛ}} = 0.05$), спектры ФЛ и возбуждения ФЛ, а также время жизни ($\tau = 377$ нс) возбужденного состояния Eu^{2+*} в составе комплекса. ФЛ комплекса $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$ обусловлена интерконфигурационным переходом $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ и проявляется в виде широкой полосы в зеленой области спектра ($\lambda_{\text{ФЛ}} = 515$ нм) и наносекундного времени жизни возбужденных ионов Eu^{2+*} . Полученный комплекс $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$, обладающий яркой, видимой глазом ФЛ может быть использован в качестве люминофора при создании новых материалов с заданными фотофизическими свойствами.

Ключевые слова: европий(II); люминофор; синтез комплекса европия(II); фотолюминесценция.

For the first time, a new luminescent complex of divalent europium $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$ ($\text{L} = \text{ligand-anion } \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOO}^-$) has been obtained by the interaction of crystalline hydrate of europium(III) cinnamate $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ with diisobutylaluminum hydride ($(i\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlH}$, DIBAH) in tetrahydrofuran (THF) at room temperature and atmospheric pressure. The $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$ complex was isolated in solid form and characterized using complexometric titration (Eu^{2+}) and elemental analysis (C, H, O). The yield of the $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$ complex was 68%. The quantum yield of photoluminescence (PL) of the complex ($\phi_{\text{PL}} = 0.05$), PL and PL excitation spectra, as well as the lifetime ($\tau = 377$ ns) of the excited state of Eu^{2+*} in the complex were measured. The PL of the $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$ complex is caused by the interconfiguration transition $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ and manifests itself in the form of a broad band in the green region of the spectrum ($\lambda_{\text{PL}} = 515$ nm) and a nanosecond lifetime of excited Eu^{2+*} ions. The resulting $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$ complex, which has a bright, visible PL, can be used as a phosphor to create new materials with specified photophysical properties.

Key words: europium(II); phosphor; photoluminescence; synthesis of the europium(II) complex.

Дата поступления 12.10.23

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (№гос. регистрации FMRS-2022-0077).

В настоящее время большой интерес к соединениям лантанидов обусловлен разнообразием их практического применения для визуализации физиологических процессов в медицине ¹, катализаторов в органической химии ², в электронике, лазерных материалах, люминофорах, приборах цветного телевидения, радиолокационных устройствах, приборах ночного видения и других отраслях. В частности, соединения как трех-, так и двухвалентных лантанидов широко используются как преобразователи УФ-излучения в видимый свет при создании материалов для плазменных дисплеев и электроники, высокоэффективных энергоэкономичных источников света, конвертеров солнечных батарей ^{3–7}. Чаще всего в люминофорах в качестве излучающих ионов применяются ионы европия Eu^{3+} ^{6, 8–12} и Eu^{2+} ^{12–19}, обладающие высоким квантовым выходом люминесценции.

Синтез соединений двухвалентного европия в большинстве случаев проводят путем восстановления безводных галогенидов трехвалентного европия ^{13, 14, 18, 19} или окисления металлического европия Eu^0 под действием галогеналканов ^{15, 17, 18}. Эти способы характеризуются длительностью процесса (3–24 ч), применением высоких температур (600–1500 °С), использованием в качестве лантанидного прекурсора относительно дорогого металлического европия, а также специального оборудования и часто токсичных реагентов. Известен также разработанный нами способ синтеза, отличающийся использованием наиболее дешевых лантанидных прекурсоров – кристаллогидратов разных солей трехвалентных лантанидов, и реакционноспособных алюминийалкилов в качестве восстановителей. Этот способ характеризуется мягкими условиями синтеза (комнатная температура, атмосферное давление) и малой длительностью (7–15 мин) ^{20, 21}. Следует отметить, что интерес к люминесцирующим молекулярным соединениям европия(II) особенно возрос в последнее десятилетие в связи с синтезом ярко люминесцирующих комплексов иона Eu^{2+} с криптатами ^{22–25} и алюминийалкилами ^{20, 21, 26–28}, которые проявили свою эффективность в качестве фотокатализаторов ²² и сенсоров для определения ультра-малых количеств кислорода в инертных газах ²⁸.

Таким образом, синтез новых люминофоров на основе соединений двухвалентного европия, обладающих необходимыми функциональными

The work was carried out within the framework of the state task of the Institute of Petrochemistry and Catalysis of the Federal Research Center of the RAS, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (state registration number FMRS-2022-0077).

фотофизическими характеристиками, с применением эффективных и малозатратных методов является актуальной задачей. В развитие ранее разработанного нами способа ^{20, 21} в настоящей работе показана возможность синтеза в мягких условиях первого люминесцирующего комплекса европия(II) с коричной кислотой при взаимодействии кристаллогидрата циннамата европия(III) $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с ДИБАГ в среде апротонного координирующего растворителя (ТГФ).

Материалы и методы исследования

В качестве лантанидного прекурсора использован комплекс трехвалентного европия - кристаллогидрат циннамата европия(III) $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученный по известной методике, смешиванием кристаллогидрата $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «хч» с коричной кислотой марки «хч» (мольное соотношение 1/3) в 80%-ном этаноле и доведением показателя pH 10%-ным раствором аммиака до 6.0 ²⁹. Для удаления адсорбированной воды порошок $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ предварительно выдерживали в вакууме (~1 мм рт. ст.) в течение 1 ч при комнатной температуре. ДИБАГ фирмы Sigma Aldrich применяли без дополнительной очистки. В качестве растворителя использовали ТГФ марки «хч», который подвергали ступенчатой очистке путем выдержки и кипячения над $\text{KOH} \rightarrow \text{CaH}_2 \rightarrow \text{Na}^0 \rightarrow \text{LiAlH}_4$ согласно известной методике ³⁰. Аргон из баллона марки «А» (чистота не менее 99.99%, объемная доля кислорода не более 0.0002% и водяного пара не более 0.0003%) доочищали от примесей воды и кислорода пропусканием через прибор «Поглотитель газов».

Стандартная процедура синтеза $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$ в атмосфере аргона заключалась в следующем. В пирексовый сосуд Шленка ($V = 10$ мл), установленный на магнитной мешалке, помещали навеску $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.02 ммоль, 12.20 мг) и 2 мл свежеперегнанного ТГФ. Затем при перемешивании добавляли ДИБАГ (0.8 ммоль, 0.2 мл). Реакционную взвесь после завершения восстановления $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ (15–20 мин) перемешивали еще 1 час и центрифугировали для разделения жидкой и твердой фаз. Из жидкой фазы проводили выделение комплекса путем удаления избытка растворителя в вакууме (~1 мм рт. ст.) с последующим высаживанием комплекса и его отмывкой

гексаном (3×5 мл). Сушку твердого остатка проводили в вакууме (~1 мм рт. ст.) в течение 1 ч. Состав полученного комплекса установили по результатам элементного анализа (С, Н, О) и комплексометрического титрования (Eu^{2+}). Найдено, %: Eu – 21.28; Н – 6.73; С – 54.92; О – 17.07. Вычислено, %: Eu – 20.71; Н – 6.27; С – 55.59; О – 17.43. Следовательно, состав полученного комплекса соответствует брутто-формуле $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$. Выход комплекса составил 68% (5.24 мг).

Проводили изучение фотофизических свойств как выделенного комплекса $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$, так и реакционной взвеси, полученной после добавления ДИБАГ. Спектры возбуждения и ФЛ, а также времена жизни (τ) ионов Eu^{2+} в реакционном растворе и твердом $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$ регистрировали с применением спектрофлуориметра FluoroLog-3 Horiba (FL-3-22) в герметичных кварцевых герметичных кюветках ($l = 0.5; 1$ см). Спектры ФЛ твердых образцов $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$ снимали, помещая их между кварцевыми покровными стеклами держателя (FL-1933) под углом 60° к возбуждающему свету.

Квантовый выход ФЛ ($\varphi_{\text{ФЛ}}$) полученного комплекса $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$ в растворе ТГФ был рассчитан по формуле:

$$\frac{\varphi_x}{\varphi_{st}} = \frac{A_{st} n_x^2 D_x}{A_x n_{st}^2 D_{st}}$$

где φ_x и φ_{st} – квантовые выходы ФЛ образца и стандарта (в качестве стандарта использовали $2.0 \cdot 10^{-5}$ М раствор антрацена сцинтилляционной чистоты в EtOH с известным квантовым выходом ФЛ $\varphi_{\text{ФЛ}} = 0.28$ ³¹);

A_x и A_{st} – значение коэффициента оптической плотности в полосе возбуждения образца и стандарта;

n_x и n_{st} – коэффициент преломления растворителей: 1.4050 для ТГФ и 1.3611 для EtOH;

D_x и D_{st} – интегральные площади спектров люминесценции образца и стандарта.

Результаты и их обсуждение

Синтез комплекса $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$. Исходный розовый, порошкообразный кристаллогидрат циннамата европия(III) $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в ТГФ заметно не растворим. При добавлении ДИБАГ к взвеси $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в ТГФ в результате реакции ДИБАГ с молекулами кристаллизационной воды выделялись газообразные изобутан и водород^{20, 21}. Объем выделившегося газа ($V = 0.92$ мл) соответствовал полному удалению молекулы кристаллизационной воды из координационной сферы кристаллогидрата $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Отметим, что, в отличие от кристаллогидратов $\text{EuX}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$,

I, NO_3)^{21, 26}, в случае $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ полного исчезновения твердой фазы после добавления ДИБАГ не наблюдалось. Однако гравиметрический и комплексометрический анализы показали, что большая часть загружаемого комплекса $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (~61–65 %) все же переходила в реакционный раствор. Кроме дегидратации комплекса $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, под действием избытка ДИБАГ протекало восстановление ионов Eu^{3+} до Eu^{2+} . По истечении 10 мин после добавления ДИБАГ наблюдалось изменение окраски реакционной взвеси от розовой до желто-зеленой, характерной для ионов Eu^{2+} в составе других комплексов двухвалентного европия $\text{EuX}_2 \cdot (\text{THF})_x$ ($X = \text{acac}, \text{tmhd}, \text{Fod}$)²¹. После центрифугирования реакционной взвеси из полученной жидкой фазы добавлением гексана был высажен твердый остаток, которому по данным элементного и комплексометрического анализов соответствует брутто-формула $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$.

Люминесцентные свойства комплекса $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$. Процесс восстановления ионов Eu^{3+} до Eu^{2+} при взаимодействии $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с ДИБАГ в ТГФ помимо изменения окраски хорошо контролируется по изменению спектра ФЛ реакционной взвеси (рис. 1).

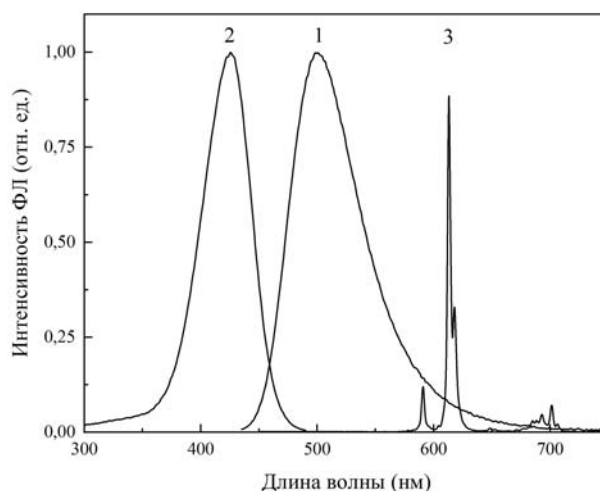


Рис. 1. Спектры: 1 – ФЛ; 2 – возбуждения ФЛ реакционного раствора, полученного при взаимодействии $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с ДИБАГ в ТГФ; 3 – спектр ФЛ исходного кристаллического комплекса $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Действительно, спектр ФЛ реакционного раствора, полученного при взаимодействии $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с ДИБАГ в ТГФ, содержит один широкий диффузный максимум в зеленой области при 515 нм. Этот широкий спектр кардинально отличается от линейчатого спектра ФЛ исходного комплекса трехвалентного иона Eu^{3+} (586, 613, 615, 703 нм), обусловленного запрещенными интраконфигурационными f–f переходами^{9–12}. Положение максимума при 515 нм в спектре ФЛ полу-

ченного комплекса $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$ практически совпадает с положением известных ²¹ полос комплексов Eu^{2+} (530–565 нм) с другими органическими лигандами, например, с бета-дикетонатами $\text{EuX}_2 \cdot (\text{THF})_x$ ($X = \text{acac}, \text{tmhd}, \text{Fod}$).

Исходя из времени достижения максимальной интенсивности зеленой ФЛ реакционного раствора, установлено, что процесс полного восстановления Eu^{3+} до Eu^{2+} протекает за 15–20 мин после добавления ДИБАГ.

Квантовый выход зеленой ФЛ Eu^{2+} в реакционном растворе (отделенном от твердой фазы реакционной смеси), измеренный по методике ³¹, равен 5%. Время жизни (τ) возбужденного европия Eu^{2+*} (377 нс) в этом же растворе находится в ха-

рактерной для fd-люминесценции Eu^{2+} наносекундной области. Эта величина хорошо коррелирует с временами жизни комплексов Eu^{2+} с другими органическими лигандами $\text{EuX}_2 \cdot (\text{THF})_x$ ($X = \text{acac}, \text{tmhd}, \text{Fod}$) ²¹.

Таким образом, в данной работе при взаимодействии $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с ДИБАГ в ТГФ в атмосфере аргона при комнатной температуре получен и охарактеризован первый комплекс двухвалентного европия с коричневой кислотой $\text{Eu}(\text{L})_2(\text{THF})_4$. Полученный комплекс обладает яркой, видимой глазом зеленой ФЛ и имеет перспективу практического применения в качестве люминофора при создании материалов с заданными фотофизическими свойствами.

Литература

1. Corbin B.A., Basal L.A., White S.A., Shen Y., Haacke E.M., Fishbein K.W., Allen M.J. Screening of ligands for redox-active europium using magnetic resonance imaging // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*.– 2018.– V.26, №19.– Pp.5274-5279.
2. Hou W., Wang G., Wu X., Sun Sh., Zhao Ch., Liu W.-Sh., Pan F. Lanthanide clusters as highly efficient catalysts regarding carbon dioxide activation // *New Journal of Chemistry*.– 2020.– V.44.– Pp.5019-5022.
3. Bakhmet'ev V.V., Malygin V.V., Lebedev L.A., Keskinova M.V., Sychev M.M. Synthesis of finely dispersed $\text{NaBaPO}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$ phosphors and structural investigation of their centers of luminescence // *Journal of Optical Technology*.– 2017.– V.84.– Pp.642-646.
4. Liang X., Yuan S., Yang Y., Chen G. The luminescence properties of Er^{3+} -doped and Er^{3+} - Tm^{3+} -co-doped phosphate glasses for white light emitting diode // *Journal of Luminescence*.– 2010.– V.130.– Pp.429-433.
5. Мурашкевич А. Н. Технология неорганических люминофоров.– Минск: БГТУ, 2021.– 112 с.
6. Tessitore G., Mandl G.A., Maurizio S.L., Kaur M., Capobianco J.A. The role of lanthanide luminescence in advancing technology // *Royal Society of Chemistry Advances*.– 2023.– V.13.– Pp.17787-17811.
7. El Ouenzerfi R., Goutaudier C., Cohen-Adad M.T., Panczer G., Boulon G. Luminescent properties of rare-earth (Eu^{3+} , Eu^{2+} and Ce^{3+}) doped apatitic oxyphosphosilicates // *Journal of Luminescence*.– 2003.– V.102-103.– Pp.426-433.
8. Binnemans K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials // *Chemical Reviews*.– 2009.– V.109.– Pp.4283-4374.
9. Cardinaels T., Hirai Y., Hanabusa K., Binnemans K., Kato T. Europium(III)-doped liquid-crystalline physical gels // *Journal of Materials Chemistry*.– 2010.– V.20.– Pp.8571.
10. Papan J., Jovanovic D.J., Vukovic K., Smits K., Dordevic V., Dramicanin M. Europium(III)-doped $\text{A}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($A = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}$) nanoparticles: Influence of annealing temperature, europium(III) concentration and host cation on the luminescent properties // *Optical Materials*.– 2016.– V.61.– Pp.68-76.
11. Steudel F., Johnson J., Johnson C., Schweizer S. Characterization of luminescent materials with ^{151}Eu Mossbauer spectroscopy // *Materials*.– 2018.– V.11.– P.828.

References

1. Corbin B.A., Basal L.A., White S.A., Shen Y., Haacke E.M., Fishbein K.W., Allen M.J. [Screening of ligands for redox-active europium using magnetic resonance imaging]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2018, vol.26, no.19, pp.5274-5279.
2. Hou W., Wang G., Wu X., Sun Sh., Zhao Ch., Liu W.-Sh., Pan F. [Lanthanide clusters as highly efficient catalysts regarding carbon dioxide activation]. *New Journal of Chemistry*, 2020, vol.44, pp.5019-5022.
3. Bakhmet'ev V.V., Malygin V.V., Lebedev L.A., Keskinova M.V., Sychev M.M. [Synthesis of finely dispersed $\text{NaBaPO}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$ phosphors and structural investigation of their centers of luminescence]. *Journal of Optical Technology*, 2017, vol.84, pp.642-646.
4. Liang X., Yuan S., Yang Y., Chen G. [The luminescence properties of Er^{3+} -doped and Er^{3+} - Tm^{3+} -co-doped phosphate glasses for white light emitting diode]. *Journal of Luminescence*, 2010, vol.130, pp.429-433.
5. Murashkevich A.N. *Tekhnologiya neorganicheskikh lyuminoforov* [Technology of inorganic phosphors]. Minsk, BGTU Publ., 2021, 131 p.
6. Tessitore G., Mandl G.A., Maurizio S.L., Kaur M., Capobianco J.A. [The role of lanthanide luminescence in advancing technology]. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2023, vol.13, pp.17787-17811.
7. El Ouenzerfi R., Goutaudier C., Cohen-Adad M.T., Panczer G., Boulon G. [Luminescent properties of rare-earth (Eu^{3+} , Eu^{2+} and Ce^{3+}) doped apatitic oxyphosphosilicates]. *Journal of Luminescence*, 2003, vol.102-103, pp.426-433.
8. Binnemans K. [Lanthanide-based luminescent hybrid materials]. *Chemical Reviews*, 2009, vol.109, pp.4283-4374.
9. Cardinaels T., Hirai Y., Hanabusa K., Binnemans K., Kato T. [Europium(III)-doped liquid-crystalline physical gels]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, vol.20, pp.8571.
10. Papan J., Jovanovic D.J., Vukovic K., Smits K., Dordevic V., Dramicanin M. [Europium(III)-doped $\text{A}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($A = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}$) nanoparticles: Influence of annealing temperature, europium(III) concentration and host cation on the luminescent properties]. *Optical Materials*, 2016, vol.61, pp.68-76.
11. Steudel F., Johnson J., Johnson C., Schweizer S. [Characterization of luminescent materials with ^{151}Eu Mossbauer spectroscopy]. *Materials*, 2018, vol.11, p.828.

12. Steblevskaya N.I., Belobeletskaya M.V., Ustinov A.Y., Medkov M.A. Synthesis and luminescent properties of europium(III,II) phosphates // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*.– 2019.– V.64, №2.– Pp.179-184.
13. Worku S.A., Sahoo S.S., Allen M.J., Maity S. Solution-phase tuning of emission of divalent europium // *Inorganic Chemistry*.– 2023.– V.8.– P.e202301424.
14. Jenks T.C., Bailey M.D., Corbin B.A., Kuda-Wedagedara A.N.W., Martin P.D., Schlegel H.B., Rabuffetti F.A., Allen M.J. Photophysical characterization of a highly luminescent divalent-europium-containing azacryptate // *Chemical Communications*.– 2018.– V.54.– Pp.4545-4548.
15. Corbin B.A., Hovey J.L., Thapa B., Schlegel H.B., Allen M.J. Luminescence differences between two complexes of divalent europium // *Journal of Organometallic Chemistry*.– 2018.– V.857.– Pp.88-93.
16. Qiao J., Zhou G., Zhou Y., Zhang Q., Xia Z. Divalent europium-doped near-infrared-emitting phosphor for light-emitting diodes // *Nature Communications*.– 2019.– V.10.– Pp.1-7.
17. Acharjya A., Corbin B.A., Prasad E., Allen M.J., Maity S. Solvation-controlled emission of divalent europium salts // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*.– 2022.– V.429.– P.113892.
18. Kunkel N., Rudolph D., Meijerink A., Rommel S., Weihrich R., Kohlmann H. Schleid T. Green luminescence of divalent europium in the hydride chloride EuHCl // *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*.– 2015.– V.641.– Pp.1220-1224.
19. Radzhabov E.A., Shendrik R.Y. Anomalous europium luminescence in LaF₃ // *Radiation Measurements*.– 2016.– V.90.– Pp.80-83.
20. Bulgakov R.G., Eliseeva S.M., Galimov D.I. The first observation of emission of electronically-excited states of the divalent Eu²⁺ ion in the new chemiluminescent system EuCl₃·6H₂O-Buⁱ₂AlH-O₂ and the energy transfer from Eu²⁺ ion to the trivalent ion, Tb³⁺ // *Journal of Luminescence*.– 2013.– V.136.– Pp. 95-99.
21. Bulgakov R.G., Eliseeva S.M., Galimov D.I. The first registration of a green liquid-phase chemiluminescence of the divalent Eu²⁺ ion in interaction of β-diketonate complexes Eu(acac)₃·H₂O, Eu(dpm)₃, Eu(fod)₃ and Eu(CH₃COO)₃·6H₂O with Buⁱ₂AlH in THF with the participation of oxygen // *Royal Society of Chemistry Advances*.– 2015.– V.5.– Pp.52132-52140.
22. Jenks T.C., Bailey M.D., Hovey J.L., Fernando S., Basnayake G., Cross M.E., Li W., Allen M.J. First use of a divalent lanthanide for visible-light-promoted photoredox catalysis // *Chemical Science*.– 2018.– V.9.– Pp.1273-1278.
23. Jenks T.C., Bailey M.D., Corbin B.A., Kuda-Wedagedara A.N.W., Martin P.D., Schlegel H.B., Rabuffetti F.A., Allen M.J. Photophysical characterization of a highly luminescent divalent-europium-containing azacryptate // *Chemical Communications*.– 2018.– V.54.– Pp.4545-4548.
24. Basal L.A., Kajjam A.B., Bailey M.D., Allen M.J. Systematic Tuning of the Optical Properties of Discrete Complexes of EuII in Solution Using Counterions and Solvents // *Inorganic Chemistry*.– 2020.– V.59.– Pp.9476-9480.
25. Rashid M.M., Corbin B.A., Jella P., Ortiz C.J., Samee M.A.H., Pautler R.G., Allen M.J. Systemic Delivery of Divalent Europium from Ligand Screening with Implications to Direct Imaging of Hypoxia // *Journal of*
12. Steblevskaya N.I., Belobeletskaya M.V., Ustinov A.Y., Medkov M.A. [Synthesis and luminescent properties of europium(III,II) phosphates]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2019, vol.64, no.2, pp.179-184.
13. Worku S.A., Sahoo S.S., Allen M.J., Maity S. [Solution-phase tuning of emission of divalent europium]. *Inorganic Chemistry*, 2023, vol.8, p.e202301424.
14. Jenks T.C., Bailey M.D., Corbin B.A., Kuda-Wedagedara A.N.W., Martin P.D., Schlegel H.B., Rabuffetti F.A., Allen M.J. [Photophysical characterization of a highly luminescent divalent-europium-containing azacryptate]. *Chemical Communications*, 2018, vol.54, pp.4545-4548.
15. Corbin B.A., Hovey J.L., Thapa B., Schlegel H.B., Allen M.J. [Luminescence differences between two complexes of divalent europium] *Journal of Organometallic Chemistry*, 2018, vol. 857, pp. 88-93.
16. Qiao J., Zhou G., Zhou Y., Zhang Q., Xia Z. [Divalent europium-doped near-infrared-emitting phosphor for light-emitting diodes]. *Nature Communications*, 2019, vol.10, pp.1-7.
17. Acharjya A., Corbin B.A., Prasad E., Allen M.J., Maity S. [Solvation-controlled emission of divalent europium salts]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2022, vol.429, p.113892.
18. Kunkel N., Rudolph D., Meijerink A., Rommel S., Weihrich R., Kohlmann H. Schleid T. [Green luminescence of divalent europium in the hydride chloride EuHCl] *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 2015, vol. 641, pp. 1220-1224.
19. Radzhabov E.A., Shendrik R.Y. [Anomalous europium luminescence in LaF₃] *Radiation Measurements*, 2016, vol. 90, pp. 80-83.
20. Bulgakov R.G., Eliseeva S.M., Galimov D.I. [The first observation of emission of electronically-excited states of the divalent Eu²⁺ ion in the new chemiluminescent system EuCl₃·6H₂O-Buⁱ₂AlH-O₂ and the energy transfer from Eu²⁺ ion to the trivalent ion, Tb³⁺]. *Journal of Luminescence*, 2013, vol.136, pp.95-99.
21. Bulgakov R.G., Eliseeva S.M., Galimov D.I. [The first registration of a green liquid-phase chemiluminescence of the divalent Eu²⁺ ion in interaction of β-diketonate complexes Eu(acac)₃·H₂O, Eu(dpm)₃, Eu(fod)₃ and Eu(CH₃COO)₃·6H₂O with Buⁱ₂AlH in THF with the participation of oxygen]. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2015, vol.5, pp.52132-52140.
22. Jenks T.C., Bailey M.D., Hovey J.L., Fernando S., Basnayake G., Cross M.E., Li W., Allen M.J. [First use of a divalent lanthanide for visible-light-promoted photoredox catalysis]. *Chemical Science*, 2018, vol.9, pp.1273-1278.
23. Jenks T.C., Bailey M.D., Corbin B.A., Kuda-Wedagedara A.N.W., Martin P.D., Schlegel H.B., Rabuffetti F.A., Allen M.J. [Photophysical characterization of a highly luminescent divalent-europium-containing azacryptate]. *Chemical Communications*, 2018, vol.54, pp.4545-4548.
24. Basal L.A., Kajjam A.B., Bailey M.D., Allen M.J. [Systematic Tuning of the Optical Properties of Discrete Complexes of EuII in Solution Using Counterions and Solvents]. *Inorganic Chemistry*, 2020, vol.59, pp.9476-9480.
25. Rashid M.M., Corbin B.A., Jella P., Ortiz C.J., Samee M.A.H., Pautler R.G., Allen M.J. [Systemic Delivery of Divalent Europium from Ligand Screening with Implications to Direct Imaging of Hypoxia]. *Journal of*

- of the American Chemical Society.– 2022.– V.144.– Pp.23053-23060.
26. Bulgakov R.G., Eliseeva S.M., Galimov D.I. Peculiarities of bright blue liquid-phase chemiluminescence of the Eu^{2+} ion generated at interactions in the systems $\text{EuX}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{THF} \cdot \text{R}_{3-n}\text{AlH}_n \cdot \text{O}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3$; $\text{R} = \text{Bu}^i$, Et and Me ; $n = 0, 1$) // *Journal of Luminescence*.– 2016.– V.172.– Pp.71-82.
 27. Galimov D.I., Yakupova S.M., Vasilyuk K.S., Bulgakov R.G. Bright two-color halogen-dependent chemiluminescence of Eu^{2+} ions at the oxidation of organoaluminium compounds by oxygen in the presence of europium dihalides // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*.– 2020.– V.397.– P.112587.
 28. Galimov D.I., Yakupova S.M., Vasilyuk K.S., Bulgakov R.G. A novel gas assay for ultra-small amounts of molecular oxygen based on the chemiluminescence of divalent europium // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*.– 2021.– V.418.– P.113430.
 29. Карасев В.Е., Калиновская И.В., Зайцева Н.Н., Лифарь Л.И. Синтез и свойства хинолидинатов некоторых редкоземельных металлов // *Журнал неорганической химии*.– 1987.– Т.32, №4.– С.910-913.
 30. Galimov D.I., Yakupova S.M., Bulgakov R.G. Divalent Eu^{2+} ion – effective inorganic mediator of energy transfer from the primary chemiluminescence emitter $3\text{Me}_2\text{CHC}(\text{H})=\text{O}^*$ on the Tb^{3+} and $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ions // *Luminescence*.– 2018.– V.33.– Pp.1365-1370.
 31. Suzuki K., Kobayashi A., Kaneko S., Takehira K., Yoshihara T., Ishida H., Shiina Y., Oishic S., Tobita S. Reevaluation of absolute luminescence quantum yields of standard solutions using a spectrometer with an integrating sphere and a back-thinned CCD detector // *Physical Chemistry Chemical Physics*.– 2009.– V.11.– Pp.9850-9860.
 26. Bulgakov R.G., Eliseeva S.M., Galimov D.I. [Peculiarities of bright blue liquid-phase chemiluminescence of the Eu^{2+} ion generated at interactions in the systems $\text{EuX}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{THF} \cdot \text{R}_{3-n}\text{AlH}_n \cdot \text{O}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3$; $\text{R} = \text{Bu}^i$, Et and Me ; $n = 0, 1$)]. *Journal of Luminescence*, 2016, vol.172, pp.71-82.
 27. Galimov D.I., Yakupova S.M., Vasilyuk K.S., Bulgakov R.G. [Bright two-color halogen-dependent chemiluminescence of Eu^{2+} ions at the oxidation of organoaluminium compounds by oxygen in the presence of europium dihalides]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2020, vol. 397, p.112587.
 28. Galimov D.I., Yakupova S.M., Vasilyuk K.S., Bulgakov R.G. [A novel gas assay for ultra-small amounts of molecular oxygen based on the chemiluminescence of divalent europium]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2021, vol. 418, p.113430.
 29. Karasev V.E., Kalinovskaya I.V., Zaitseva N.N., Lifar L.I. *Sintez i svoystva khinal'dinатов nekotorykh redkozemel'nykh metallov* [Synthesis and properties of quinaldinates of some rare earth metals]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii* [Journal of Inorganic Chemistry], 1987, vol.32, no.4, pp.910-913.
 30. Galimov D.I., Yakupova S.M., Bulgakov R.G. [Divalent Eu^{2+} ion – effective inorganic mediator of energy transfer from the primary chemiluminescence emitter $3\text{Me}_2\text{CHC}(\text{H})=\text{O}^*$ on the Tb^{3+} and $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ions]. *Luminescence*, 2018, vol.33, pp.1365-1370.
 31. Suzuki K., Kobayashi A., Kaneko S., Takehira K., Yoshihara T., Ishida H., Shiina Y., Oishic S., Tobita S. [Reevaluation of absolute luminescence quantum yields of standard solutions using a spectrometer with an integrating sphere and a back-thinned CCD detector]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, vol.11, pp.9850-9860.

Р. М. Султанова (д.х.н., проф.) ¹, Г. З. Кулешина (асп.) ¹, Н. С. Хуснутдинова (асс.) ²

СИНТЕЗ 2-ФЕНИЛ-1,3-ОКСАЗОЛОВ, 2-ИМИДАЗОЛИНОНОВ И 2-ИМИДАЗОЛИНТИОНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДИТЕРПЕНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

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

² Башкирский государственный медицинский университет, кафедра общей химии
450008, г. Уфа, ул. Ленина, 3

R. M. Sultanova ¹, G. Z. Kuleshina ¹, N. S. Khusnutdinova ²

SYNTHESIS OF 2-PHENYL-1,3-OXAZOLES, 2-IMIDAZOLINONES AND 2-IMIDAZOLINTHIONES CONTAINING DITERPENE FRAGMENT

¹ Ufa State Petroleum Technological University

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

² Bashkir State Medical University

3, Lenina Str., 450008, Ufa, Russia

Осуществлен синтез ряда новых имидазолинонов-2, имидазол-2-тионов и 1,3-оксазолов взаимодействием 1-бромкетонов, содержащих дитерпеновый фрагмент, с мочевиной и тиомочевиной. Показано, что направление реакции и выходы продуктов определяются природой исходных субстратов и условиями проведения реакции. Так, при кипячении бромидов с мочевиной или тиомочевиной в этиловом спирте в присутствии карбоната натрия протекает нуклеофильное замещение и образуются дитерпензамещенные мочевины. Проведение этой же реакции в этиленгликоле при температуре 200–250 °С в присутствии поташа приводит к образованию с высокими выходами имидазолин-2-онов или -тионов, содержащих в 4-м положении дитерпеновый фрагмент.

Ключевые слова: α-бромкетоны; дитерпены; имидазолиноны-2; имидазол-2-тионы; конденсация; 2-оксазолы.

A number of new imidazolinones-2, imidazole-2-thiones and 1,3-oxazoles were synthesized on the basis of the interaction of 1-bromoketones containing a diterpene fragment with urea and thiourea. It is shown that the direction of reaction and the outputs of products are determined by the nature of the initial substrates and the reaction conditions. So, when boiling bromides with urea or thiourea in ethyl alcohol in the presence of sodium carbonate, nucleophilic substitution occurs, and diterpen- substituted ureas is formed. Carrying out the same reaction in ethylene glycol at a temperature of 200–250 °C in the presence of potash leads to the formation of imidazoline-2-ones or -thions containing a diterpene fragment in 4 positions with high yields.

Key words: α-bromoketones; condensation; diterpenes; imidazole-2-thiones; imidazolin-2-ones; 2-oxazoles.

Работа выполнена при финансовой поддержке гос. задания Минобрнауки РФ «Разработка и создание малотоннажных продуктов и реагентов (ингибиторы коррозии и солеотложения, антиоксиданты, биоциды, присадки и др.) для процессов нефтегазохимии и очистки водных сред от загрязнений, замещающих импортные вещества и материалы. Теоретические и экспериментальные подходы (FEUR-2023-0006)»

The work was financially supported by the state task of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation «Development and creation of low-tonnage products and reagents (corrosion and scale inhibitors, antioxidants, biocides, additives, etc.) for petrochemical processes and purification of aqueous media from pollution, replacing imported substances and materials. Theoretical and experimental approaches (FEUR-2023-0006)»

Дата поступления 18.12.23

Известно, что α -галогенкетоны алифатического ряда вступают с реакцией с мочевиной ¹, тиомочевиной ² и тиосемикарбазидом ³ с образованием соответствующих 4-алкилимидазолинонов, 2-аминотиазолов, имидазолов, оксазолов и тиазолидинов, представляющих интерес в качестве биологически активных веществ, а также исходных соединений для синтеза некоторых лекарственных средств. Так, 4-алкилимидазолиноны являются полупродуктами для синтеза бетаинов ¹, 2-аминотиазолы проявляют высокую биологическую активность и используются для получения новых лекарственных средств ⁴⁻⁶.

Ранее нами был синтезирован ряд 1,3-тиазолпроизводных малеопимаровой кислоты (МПК) с широким спектром биологической активности: противоопухолевой, антимикробной и антиоксидантой ^{7,8} и обладающих хемилюминесцентными свойствами ⁹. Настоящая работа посвящена синтезу новых производных пятичленных азотистых гетероциклов на основе малеопимаровой и N-фенилимидазолиноновой кислот путем конденсации 1-бром-кетонов **1,2** с мочевиной **3a,b** или тиомочевиной **3c**.

Найдено, что при кипячении бромидов **1,2** с мочевиной **3a,b** или тиомочевиной **3c** в этиловом спирте в присутствии Na_2CO_3 протекает нуклеофильное замещение и образуются дитерпензамещенные мочевины **4a,b** или тиомочевина **4c** с низ-

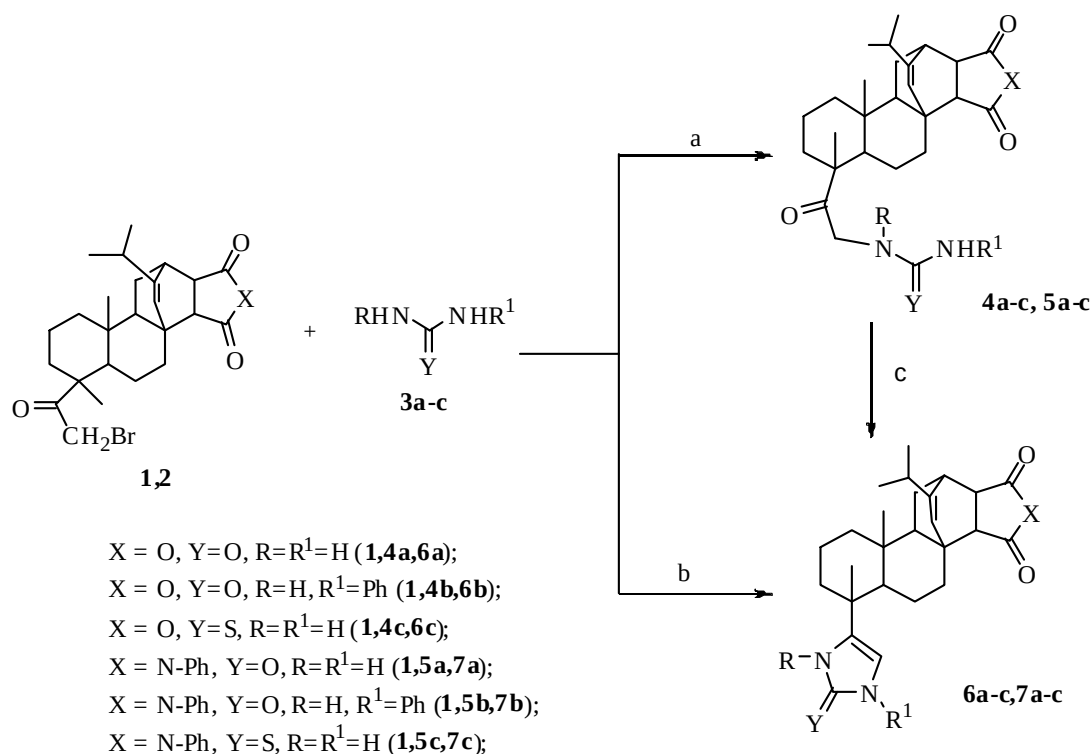
кими (10–20 %) выходами (схема 1), последующее выдерживание которых при 200 °C в этиленгликоле в течение 5 ч приводит к образованию 2-имидазолинонов **6a-c**, **7a-c** и имидазолин-2-тионов **5a-c**.

В то же время, конденсация бромкетонов **1** и **2** в этиленгликоле при температуре 200–250 °C в присутствии поташа приводит с высокими выходами к имидазолин-2-онам **5a-c** и -тионам **5a-c**, содержащим в 4-м положении дитерпеновый фрагмент.

Строение полученных новых гетероциклических производных МПК **6a-c**, **7a-c** подтверждено данными ИК- и ЯМР-спектроскопии.

В ИК-спектрах 2-имидазолинонов **6a,b** обнаружены полосы поглощения в областях 3400 (NH) и 1690 cm^{-1} (C=O). В ИК-спектрах имидазолин-2-тионов имеются полосы поглощения в области 3395–3450 (NH), 1508–1510 (N–C=S), 1175–1180 cm^{-1} (C=S).

Следует отметить, что при проведении реакции бромкетонов **1** и **2** с тиомочевинами и тиоацетамидом в условиях реакции Ганча селективно наблюдается образование 2-амино-1,3-тиазолов, содержащих дитерпеновый фрагмент в 4-м положении ⁷. Получить в выбранных условиях 2-амино-1,3-оксазолы не удалось, хотя в литературе описаны примеры конденсации 1-бромкетонов с мочевиной ¹⁰. В связи с этим синтезы дитерпен-



Условия реакции: **a** – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 70 °C, Na_2CO_3 , 8 ч; **b** – $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 200 °C, K_2CO_3 ; **c** – $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 200 °C

Схема 1

замещенных 1,3-оксазолов на основе бромкетонов **1** и **2a** были осуществлены в две стадии. На первой стадии синтеза проведены реакции О-алкилирования бензойной кислоты бромидом **1** и **2** (схема 2). Далее, при кипячении в уксусной кислоте в присутствии избытка ацетата аммония, была осуществлена циклизация полученных сложных эфиров **8a,b**.

Согласно полученным результатам, данная реакция может протекать по механизму, показанному на схеме 3.

По-видимому, на первой стадии аммиак, выделяющийся при разложении NH_4OAc , атакует атом кислорода карбонильной группы и при отщеплении молекулы воды образует интермедиат А, который при протонировании образует неустойчивый промежуточный гетероцикл В, последующее превращение которого с отщеплением еще одной молекулы воды приводит к соответствующим оксазолам **9a,b**. Предполагаемый механизм хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными ¹¹.

Таким образом, конденсация 1-бромкетонов, содержащих дитерпеновый фрагмент, с мочевиной и тиомочевинами, приводит к образованию 2-имидазолинонов и имидазолин-2-тионов. Направление реакции и соотношение продуктов определяется природой исходных субстратов.

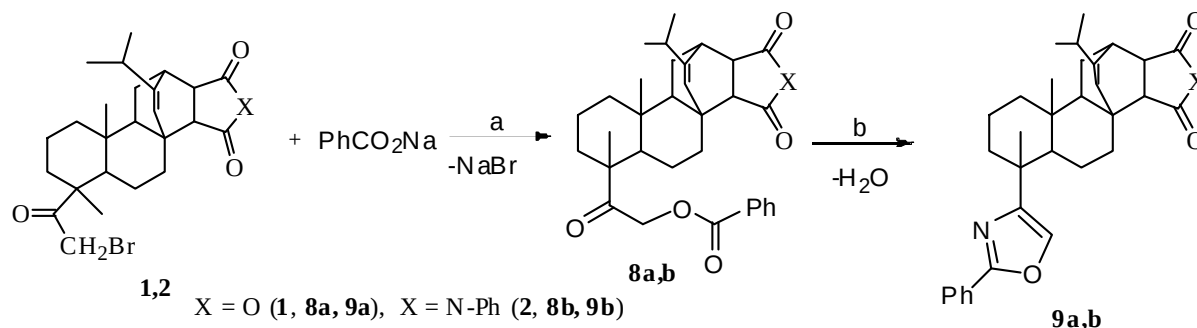
Экспериментальная часть

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре высокого разрешения Bruker Avance III 500 [рабочие частоты 500 МГц (^1H), 125.76 МГц (^{13}C)] в CDCl_3 , внутренний стандарт – ТМС. ИК спектры записывали на приборе IR Prestige-21 (Fourier Transform Spectrophotometer – Shimadzu) в таблетках с KBr или в чистом виде. Масс спектры записаны на масс спектрометре «Shimadzu LCMS 2010 EV» в режиме ХИАД. Протекание реакции и чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинах Sorbfil ПТСХ-АФ-А, система хлороформ–метанол 10:1. Полученные соединения выделяли колоночной хроматографией (система хлороформ-метанол с увеличивающейся полярностью).

Используемые в работе α -бромкетоны **1** и **2** получали по известной методике ⁷.

Взаимодействие бромкетонов **1,2** с мочевиной **3a,b** и тиомочевинной **3c** (общая методика)

Метод А: Смесь 5.8 ммоль бромида **1** или **2**, 8.7 ммоль мочевины **3a,b** или тиомочевины **3c**, 1.4 ммоль Na_2CO_3 кипятили 8 ч в 15 мл этилового спирта. Далее реакционную смесь выливали в воду, выпавший продукт отфильтровывали, высушили, промыли гексаном и перекристаллизовали из спирта. Физико-химические константы соединения **4b** совпадали с приведенными в литературе ¹².



Условия реакции: **a** – ДМФА, 60-90 мин, кипячение; **b** – AcOH , NH_4OH , 5 ч, кипячение.

Схема 2

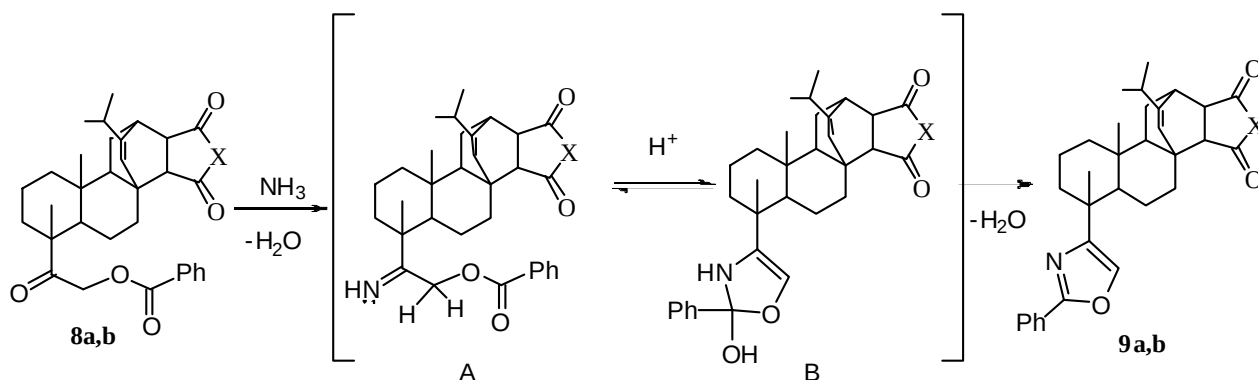


Схема 3

1-(2-(12-Изопропил-6,9а-диметил-1,3-диоксо-3,3а,4,5,5а,6,7,8,9,9а,9b,10,11,11а-тетрагидро-1Н-3b,11-этенотенофенантро[1,2-с]фуран-6-ил)-2-оксоэтил)мочевина (4а). Выход (10%). ИК спектр (КВг, ν , см^{-1}): 3241 (N–H), 1780 (C=O ангидрид), 1723 (C=O кетон), 1692 (C=O амид), 1660 (C–N амид), 1465 (C=C). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , ppm, $J/\text{Гц}$): 0.64 (3H, с, CH_3 -17), 0.98 (3H, д, $J = 6.2$ Гц, CH_3 -16), 0.99 (3H, д, $J = 6.2$ Гц, CH_3 -15), 1.25 (3H, с, CH_3 -18), 1.10-1.83 (12H, м, CH_2 -4, CH_2 -5, CH_2 -7, CH_2 -8, CH_2 -9, CH_2 -10), 2.1-2.25 (1H, м, CH-14), 1.87 (1H, квинт, $J = 6.7$ Гц, CH-5а), 1.65 (1H, д.д., $J = 3.8$, 11.0 Гц, CH-9b), 2.97 (1H, д, $J = 8.5$ Гц, CH-3а), 3.14 (1H, д, $J = 9$ Гц, CH-11), 3.29 (1H, д.д., $J = 8.5$, 2.5 Гц, CH-11а), 4.32 (2H, с, CH_2 -2'), 5.50 (1H, с, CH-13), 5.45 (2H, уш.с, NH_2), 6.46 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , ppm): 15.72 (CH_3 , C-17), 17.40 (CH_2 , C-8), 18.19 (CH_3 , C-18), 20.00 (CH_3 , C-16), 20.25 (CH_2 , C-5), 20.60 (CH_3 , C-15), 27.24 (CH_2 , C-10), 32.74 (CH, C-14), 34.32 (CH_2 , C-4), 35.72 (CH, C-11), 37.45 (CH_2 , C-9), 38.39 (C-9а), 39.02 (CH_2 , C-7), 40.45 (C-3b), 41.24 (C-6), 45.79 (CH, C-11а), 48.0 (CH_2 , C-2'), 50.42 (CH, C-5а), 52.66 (CH, C-9b), 52.99 (CH, C-3а), 124.98 (CH, C-13), 148.45 (C-12), 162.7 (C-3'), 171.71 (C-1), 173.16 (C-3), 212.6 (C-1'). Масс-спектр (ХИ), m/z 457 $[\text{M}+1]^+$ (вычислено m/z : 456 для $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_5$).

1-(2-(12-Изопропил-6,9а-диметил-1,3-диоксо-3,3а,4,5,5а,6,7,8,9,9а,9b,10,11,11а-тетрагидро-1Н-3b,11-этенотенофенантро[1,2-с]фуран-6-ил)-2-оксоэтил)тиомочевина (4с). Выход (24%). Аморфное вещество. ИК спектр (КВг, ν , см^{-1}): 3340 (N–H), 1778 (C=O ангидрид), 1731 (C=O кетон), 1662 (C–N амид), 1464 (C=C), 1200 (C=S). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , ppm, $J/\text{Гц}$): 0.64 (3H, с, CH_3 -17), 0.98 (3H, д, $J = 6.2$ Гц, CH_3 -16), 0.99 (3H, д, $J = 6.2$ Гц, CH_3 -15), 1.25 (3H, с, CH_3 -18), 1.10-1.83 (12H, м, CH_2 -4, CH_2 -5, CH_2 -7, CH_2 -8, CH_2 -9, CH_2 -10), 2.1-2.25 (1H, м, CH-14), 1.87 (1H, квинт, $J = 6.7$ Гц, CH-5а), 1.65 (1H, д.д., $J = 3.8$, 11.0 Гц, CH-9b), 2.97 (1H, д, $J = 8.5$ Гц, CH-3а), 3.14 (1H, д, $J = 9$ Гц, CH-11), 3.29 (1H, д.д., $J = 8.5$, 2.5 Гц, CH-11а), 4.29 (2H, с, CH_2 -2'), 5.50 (1H, с, CH-13), 9.52 (1H, с, NH), 9.53 (2H, уш.с, NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , ppm): 15.72 (CH_3 , C-17), 17.40 (CH_2 , C-8), 18.19 (CH_3 , C-18), 20.00 (CH_3 , C-16), 20.25 (CH_2 , C-5), 20.60 (CH_3 , C-15), 27.24 (CH_2 , C-10), 32.74 (CH, C-14), 34.32 (CH_2 , C-4), 35.72 (CH, C-11), 37.45 (CH_2 , C-9), 38.39 (C-9а), 39.02 (CH_2 , C-7), 40.45 (C-3b), 41.24 (C-6), 45.79 (CH, C-11а), 50.42 (CH, C-5а), 52.66 (CH, C-9b), 52.99 (CH, C-3а), 53.1 (CH_2 , C-2'), 124.98 (CH, C-13), 148.45 (C-12), 182.5 (C-3'), 171.71 (C-1), 173.16 (C-3), 212.9 (C-1'). Масс-спектр (ХИ), m/z 473 $[\text{M}+1]^+$ (вычислено m/z : 472 для $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$).

1-(2-(12-Изопропил-6,9а-диметил-1,3-диоксо-2-фенил-1,2,3,3а,4,5,5а,6,7,8,9,9а,9b,10,11,11а-гексадекагидро-3b,11-этенотенофто[2,1-е]изоиндол-6-ил)-2-оксоэтил)мочевина (5а). Выход (20%). Аморфное вещество. ИК спектр (КВг, ν , см^{-1}): 3256 (N–H), 1710 (C=O имид), 1720 (C=O кетон), 1680 (C=O амид), 1665 (C–N амид), 1461 (C=C). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , ppm, $J/\text{Гц}$): 0.65 (3H, с, CH_3 -17), 1.00 (3H, д, $J = 6.4$ Гц, CH_3 -16), 1.01 (3H, д, $J = 6.9$ Гц, CH_3 -15), 1.17 (3H, с, CH_3 -18), 1.20-1.80 (12H, м, CH_2 -4, CH_2 -5, CH_2 -7, CH_2 -8, CH_2 -9, CH_2 -10), 2.28 (1H, квинт, H-5а, $J = 6.7$ Гц), 2.6 (1H, дт, H-9b, $J = 3.0$, 13.8 Гц), 2.73 (1H, д, H-3а, $J = 8.7$ Гц), 2.95 (1H, дд, H-11, $J = 8.6$, 3.0 Гц), 3.21 (1H, д, H-11а, $J = 9$ Гц), 5.51 (1H, с, H-13), 4.32 (2H, с, CH_2 -2'), 5.45 (2H, уш.с, NH_2), 6.46 (1H, с, NH). 7.43-7.58 (5H, м, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , ppm): 15.86 (CH_3 , C-17), 16.58 (CH_3 , C-18), 16.94 (CH_2 , C-8), 20.11 (CH_3 , C-16), 20.83 (CH_3 , C-15), 21.98 (CH_2 , C-5), 27.66 (CH_2 , C-10), 32.83 (CH, C-14), 34.61 (CH_2 , C-4), 35.54 (CH, C-11), 36.64 (CH_2 , C-7), 37.83 (C-9а), 37.94 (CH_2 , C-9), 40.35 (C-3b), 45.59 (CH, C-11а), 48.50 (CH, C-5а), 49.36 (C-6), 53.04 (CH, C-3а), 53.25 (CH, C-9b), 53.53 (CH, C-20), 125.14 (CH, C-13), 126.43 (2CH, Ph'), 128.34 (CH, Ph'), 129.06 (2CH, Ph'), 131.99 (C, Ph'), 148.03 (C-12), 162.8 (C-3'), 170.90 (C-1), 172.74 (C-3), 212.6 (C-1'). Масс-спектр (ХИ), m/z 532 $[\text{M}+1]^+$ (вычислено m/z : 531 для $\text{C}_{32}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{O}_4$).

1-(2-(12-Изопропил-6,9а-диметил-1,3-диоксо-2-фенил-1,2,3,3а,4,5,5а,6,7,8,9,9а,9b,10,11,11а-гексадекагидро-3b,11-этенотенофто[2,1-е]изоиндол-6-ил)-2-оксоэтил)-3-фенилмочевина (5b). Выход (23%). Аморфное вещество. ИК спектр (КВг, ν , см^{-1}): 3341 (N–H), 1710 (C=O имид), 1720 (C=O кетон), 1685 (C=O амид), 1660 (C–N амид), 1463 (C=C). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , ppm, $J/\text{Гц}$): 0.65 (3H, с, CH_3 -17), 1.00 (3H, д, $J = 6.4$ Гц, CH_3 -16), 1.01 (3H, д, $J = 6.9$ Гц, CH_3 -15), 1.17 (3H, с, CH_3 -18), 1.20-1.80 (12H, м, CH_2 -4, CH_2 -5, CH_2 -7, CH_2 -8, CH_2 -9, CH_2 -10), 2.28 (1H, квинт, H-5а, $J = 6.7$ Гц), 2.6 (1H, дт, H-9b, $J = 3.0$, 13.8 Гц), 2.73 (1H, д, H-3а, $J = 8.7$ Гц), 2.95 (1H, дд, H-11, $J = 8.6$, 3.0 Гц), 3.21 (1H, д, H-11а, $J = 9$ Гц), 5.51 (1H, с, H-13), 4.61 (2H, с, CH_2 -2'), 7.18-7.58 (10H, м, Ph), 7.82, 13.02 (оба по 1H, с, 2NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , ppm): 15.86 (CH_3 , C-17), 16.58 (CH_3 , C-18), 16.94 (CH_2 , C-8), 20.11 (CH_3 , C-16), 20.83 (CH_3 , C-15), 21.98 (CH_2 , C-5), 27.66 (CH_2 , C-10), 32.83 (CH, C-14), 34.61 (CH_2 , C-4), 35.54 (CH, C-11), 36.64 (CH_2 , C-7), 37.83 (C-9а), 37.94 (CH_2 , C-9), 40.35 (C-3b), 45.59 (CH, C-11а), 48.50 (CH, C-5а), 49.36 (C-6), 53.04 (CH, C-3а), 53.25 (CH, C-9b), 53.53 (CH, C-20), 53.4 (C-2'), 125.14 (CH, C-13), 126.43 (2CH, Ph'), 126.65

(2CH, Ph''), 128.34 (CH, Ph'), 128.44 (CH, Ph''), 129.06 (2CH, Ph'), 129.12 (2CH, Ph''), 131.99 (C, Ph'), 132.01 (C, Ph''), 148.03 (C-12), 170.90 (C-1), 172.74 (C-3), 180.8 (CH, C-3'), 212.8 (C-1'). Масс-спектр (ХИ), m/z 608 $[M+1]^+$ (вычислено m/z : 607 для $C_{38}H_{45}N_3O_4$).

1-(2-(12-Изопропил-6,9а-диметил-1,3-диоксо-2-фенил-1,2,3,3а,4,5,5а,6,7,8,9,9а,9b,10,11,11а-гексагидро-3b,11-этенонафто[2,1-е]-изоиндол-6-ил)-2-оксоэтил)тиомочевина (5с). Выход (40%). Аморфное вещество. ИК спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3265 (N–H), 1708 (C=O имид), 1731 (C=O кетон), 1656 (C–N амид), 1465 (C=C), 1230 (C=S). Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$, δ , ppm, J /Гц): 0.65 (3H, с, CH_3 -17), 1.00 (3H, д, J = 6.4 Гц, CH_3 -16), 1.01 (3H, д, J = 6.9 Гц, CH_3 -15), 1.17 (3H, с, CH_3 -18), 1.20–1.80 (12H, м, CH_2 -4, CH_2 -5, CH_2 -7, CH_2 -8, CH_2 -9, CH_2 -10), 2.28 (1H, квинт, H-5а, J = 6.7 Гц), 2.6 (1H, дт, H-9b, J = 3.0, 13.8 Гц), 2.73 (1H, д, H-3а, J = 8.7 Гц), 2.95 (1H, дд, H-11, J = 8.6, 3.0 Гц), 3.21 (1H, д, H-11а, J = 9 Гц), 5.51 (1H, с, H-13), 4.29 (2H, с, CH_2 -2'), 7.43–7.58 (5H, м, Ph), 9.52 (1H, с, NH), 9.53 (2H, уш.с, NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ , ppm): 15.86 (CH_3 , C-17), 16.58 (CH_3 , C-18), 16.94 (CH_2 , C-8), 20.11 (CH_3 , C-16), 20.83 (CH_3 , C-15), 21.98 (CH_2 , C-5), 27.66 (CH_2 , C-10), 32.83 (CH, C-14), 34.61 (CH_2 , C-4), 35.54 (CH, C-11), 36.64 (CH_2 , C-7), 37.83 (C-9а), 37.94 (CH_2 , C-9), 40.35 (C-3b), 45.59 (CH, C-11а), 48.50 (CH, C-5а), 49.36 (C-6), 53.04 (CH, C-3а), 53.25 (CH, C-9b), 53.53 (CH, C-20), 125.14 (CH, C-13), 126.43 (CH, C-2', C-6'), 128.44 (CH, C-4'), 129.06 (CH, C-3', C-5'), 131.99 (C, C-1'), 148.03 (C-12), 162.8 (C-3'), 170.90 (C-1), 172.74 (C-3), 212.8 (C-1'). Масс-спектр (ХИ), m/z 548 $[M+1]^+$ (вычислено m/z : 547 для $C_{32}H_{41}N_3O_3S$).

Метод В: Смесь 1.9 ммоль бромида **1** или **2**, 13.3 ммоль мочевины **3а,б** или тиомочевины **3с**, 3.8 ммоль K_2CO_3 перемешивали в 5 мл этиленгликоля 90 мин при 200 °С. Далее реакционную смесь охладили, разбавили водой, осадок отфильтровали, высушили, промыли гексаном и перекристаллизовали из спирта.

12-Изопропил-6,9а-диметил-6-(2-оксо-2,3-дигидро-1Н-имидазол-4-ил)-4,5,5а,6,7,8,9а,9b,10,11,11а-додекагидро-1Н-3б,11-этенотенантро[1,2-с]фуран-1,3(3аН)-дион (6а). Выход (80%). Аморфное вещество. ИК спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3400 (N–H), 1776 (C=O ангидрид), 1680 (C=O амид), 1660 (C–N амид), 1465, 1611 (C=C). Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$, δ , ppm, J /Гц): 0.64 (3H, с, CH_3 -17), 0.98 (3H, д, J = 6.2 Гц, CH_3 -16), 0.99 (3H, д, J = 6.2 Гц, CH_3 -15), 1.25 (3H, с, CH_3 -18), 1.10–1.83 (12H, м, CH_2 -4, CH_2 -5, CH_2 -7, CH_2 -8, CH_2 -9, CH_2 -10), 2.1–2.25 (1H, м, CH-14), 1.87 (1H, квинт, J = 6.7 Гц, CH-5а), 1.65 (1H, д.д., J = 3.8, 11.0 Гц, CH-9b), 2.97 (1H, д, J = 8.5 Гц, CH-3а), 3.14 (1H, д, J = 9

Гц, CH-11), 3.29 (1H, д.д., J = 8.5, 2.5 Гц, CH-11а), 5.50 (1H, с, CH-13), 6.31 (1H, с, CH-5'), 6.05 (2H, с, 2NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ , ppm): 15.72 (CH_3 , C-17), 17.40 (CH_2 , C-8), 18.19 (CH_3 , C-18), 20.00 (CH_3 , C-16), 20.25 (CH_2 , C-5), 20.60 (CH_3 , C-15), 27.24 (CH_2 , C-10), 32.74 (CH, C-14), 34.32 (CH_2 , C-4), 35.72 (CH, C-11), 37.45 (CH_2 , C-9), 38.39 (C-9а), 39.02 (CH_2 , C-7), 40.45 (C-3b), 41.24 (C-6), 45.79 (CH, C-11а), 50.42 (CH, C-5а), 52.66 (CH, C-9b), 52.99 (CH, C-3а), 96.60 (CH, C-5'), 122.81 (C-4'), 124.98 (CH, C-13), 148.45 (C-12), 151.0 (C-2'), 171.71 (C-1), 173.16 (C-3). Масс-спектр (ХИ), m/z 439 $[M+1]^+$ (вычислено m/z : 438 для $C_{26}H_{34}N_2O_4$).

12-Изопропил-6,9а-диметил-6-(2-оксо-1-фенил-2,3-дигидро-1Н-имидазол-4-ил)-4,5,5а,6,7,8,9,9а,9b,10,11,11а-додекагидро-1Н-3б,11-этенотенантро[1,2-с]фуран-1,3(3аН)-дион (6б). Выход (85%). Аморфное вещество. ИК спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3360 (N–H), 1780 (C=O ангидрид), 1690 (C=O амид), 1660 (C–N амид), 1466, 1611 (C=C). Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$, δ , ppm, J /Гц): 0.64 (3H, с, CH_3 -17), 0.98 (3H, д, J = 6.2 Гц, CH_3 -16), 0.99 (3H, д, J = 6.2 Гц, CH_3 -15), 1.25 (3H, с, CH_3 -18), 1.10–1.83 (12H, м, CH_2 -4, CH_2 -5, CH_2 -7, CH_2 -8, CH_2 -9, CH_2 -10), 2.1–2.25 (1H, м, CH-14), 1.87 (1H, квинт, J = 6.7 Гц, CH-5а), 1.65 (1H, д.д., J = 3.8, 11.0 Гц, CH-9b), 2.97 (1H, д, J = 8.5 Гц, CH-3а), 3.14 (1H, д, J = 9 Гц, CH-11), 3.29 (1H, д.д., J = 8.5, 2.5 Гц, CH-11а), 5.50 (1H, с, CH-13), 6.30 (1H, с, CH-5'), 6.0 (1H, с, NH), 7.43–7.58 (5H, м, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ , ppm): 15.72 (CH_3 , C-17), 17.40 (CH_2 , C-8), 18.19 (CH_3 , C-18), 20.00 (CH_3 , C-16), 20.25 (CH_2 , C-5), 20.60 (CH_3 , C-15), 27.24 (CH_2 , C-10), 32.74 (CH, C-14), 34.32 (CH_2 , C-4), 35.72 (CH, C-11), 37.45 (CH_2 , C-9), 38.39 (C-9а), 39.02 (CH_2 , C-7), 40.45 (C-3b), 41.24 (C-6), 45.79 (CH, C-11а), 50.42 (CH, C-5а), 52.66 (CH, C-9b), 52.99 (CH, C-3а), 105.0 (CH, C-5'), 118.6 (C-4'), 121.8 (2CH, C-2'', C-6''), 124.98 (CH, C-13), 128.0 (CH, C-4''), 128.9 (2CH, C-3'', C-5''), 136.6 (C, C-1''), 148.45 (C-12), 149.2 (C-2'), 171.71 (C-1), 173.16 (C-3). Масс-спектр (ХИ), m/z 515 $[M+1]^+$ (вычислено m/z : 514 для $C_{32}H_{38}N_2O_4$).

12-Изопропил-6,9а-диметил-6-(2-тиоксо-2,3-дигидро-1Н-имидазол-4-ил)-4,5,5а,6,7,8,9,9а,9b,10,11,11а-додекагидро-1Н-3b,11-этенотенантро[1,2-с]фуран-1,3(3аН)-дион (6с). Выход (90%). Аморфное вещество. ИК спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3395–3450 (N–H), 1776 (C=O ангидрид), 1508–1510 (N–C=S), 1175–1180 (C=S), 1632, 1610 (C=C). Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$, δ , ppm, J /Гц): 0.64 (3H, с, CH_3 -17), 0.98 (3H, д, J = 6.2 Гц, CH_3 -16), 0.99 (3H, д, J = 6.2 Гц, CH_3 -15), 1.25 (3H, с, CH_3 -18), 1.10–1.83 (12H, м, CH_2 -4, CH_2 -5, CH_2 -7, CH_2 -8, CH_2 -9, CH_2 -10), 2.1–2.25 (1H, м, CH-14),

1.87 (1H, квинт, $J = 6.7$ Гц, CH-5a), 1.65 (1H, д.д., $J = 3.8, 11.0$ Гц, CH-9b), 2.97 (1H, д., $J = 8.5$ Гц, CH-3a), 3.14 (1H, д., $J = 9$ Гц, CH-11), 3.29 (1H, д.д., $J = 8.5, 2.5$ Гц, CH-11a), 5.50 (1H, с, CH-13), 7.18 (1H, с, CH-5'), 11.12 (2H, с, 2NH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , ppm): 15.72 (CH₃, C-17), 17.40 (CH₂, C-8), 18.19 (CH₃, C-18), 20.00 (CH₃, C-16), 20.25 (CH₂, C-5), 20.60 (CH₃, C-15), 27.24 (CH₂, C-10), 32.74 (CH, C-14), 34.32 (CH₂, C-4), 35.72 (CH, C-11), 37.45 (CH₂, C-9), 38.39 (C-9a), 39.02 (CH₂, C-7), 40.45 (C-3b), 41.24 (C-6), 45.79 (CH, C-11a), 50.42 (CH, C-5a), 52.66 (CH, C-9b), 52.99 (CH, C-3a), 107.40 (CH, C-5'), 124.98 (CH, C-13), 133.6 (C-4'), 148.45 (C-12), 170.8 (C-2'), 171.71 (C-1), 173.16 (C-3). Масс-спектр (ХИ), m/z 455 $[\text{M}+1]^+$ (вычислено m/z : 454 для $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$).

12-Изопропил-6,9а-диметил-6-(2-оксо-2,3-дигидро-1Н-имидазол-4-ил)-2-фенил-4,5,5а,6,7,8,9,9а,9b,10,11,11а-додекагидро-3b,11-этенонафто[2,1-с]изоиндол-1,3(2Н,3аН)-дион (7а). Выход (78%). Аморфное вещество. ИК спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3400 (N-H), 1708 (C=O имид), 1690 (C=O амид), 1660 (C=N амид), 1465, 1610 (C=C). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , ppm, $J/\text{Гц}$): 0.65 (3H, с, CH₃-17), 1.00 (3H, д., $J = 6.4$ Гц, CH₃-16), 1.01 (3H, д., $J = 6.9$ Гц, CH₃-15), 1.17 (3H, с, CH₃-18), 1.20-1.80 (12H, м, CH₂-4, CH₂-5, CH₂-7, CH₂-8, CH₂-9, CH₂-10), 2.28 (1H, квинт, H-5a, $J = 6.7$ Гц), 2.6 (1H, дт, H-9b, $J = 3.0, 13.8$ Гц), 2.73 (1H, д, H-3a, $J = 8.7$ Гц), 2.95 (1H, дд, H-11, $J = 8.6, 3.0$ Гц), 3.21 (1H, д, H-11a, $J = 9$ Гц), 5.51 (1H, с, H-13), 6.30 (1H, с, CH-5'), 6.0 (2H, с, NH), 7.28-7.55 (5H, м, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 15.86 (CH₃, C-17), 16.58 (CH₃, C-18), 16.94 (CH₂, C-8), 20.11 (CH₃, C-16), 20.83 (CH₃, C-15), 21.98 (CH₂, C-5), 27.66 (CH₂, C-10), 32.83 (CH, C-14), 34.61 (CH₂, C-4), 35.54 (CH, C-11), 36.64 (CH₂, C-7), 37.83 (C-9a), 37.94 (CH₂, C-9), 40.35 (C-3b), 45.59 (CH, C-11a), 48.50 (CH, C-5a), 49.36 (C-6), 53.04 (CH, C-3a), 53.25 (CH, C-9b), 53.53 (CH, C-20), 118.6 (C-4'), 125.14 (CH, C-13), 126.43 (2CH, Ph'), 128.34 (CH, Ph'), 129.06 (2CH, Ph'), 131.99 (C, Ph'), 136.51 (CH, C-5'), 148.03 (C-12), 149.32 (C-2') 170.90 (C-1), 172.74 (C-3). Масс-спектр (ХИ), m/z 514 $[\text{M}+1]^+$ (вычислено m/z : 513 для $\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_3$).

12-Изопропил-6,9а-диметил-6-(2-оксо-1-фенил-2,3-дигидро-1Н-имидазол-4-ил)-2-фенил-4,5,5а,6,7,8,9,9а,9b,10,11,11а-додекагидро-3b,11-этенонафто[2,1-с]изоиндол-1,3(2Н,3аН)-дион (7b). Выход (82%). Аморфное вещество. ИК спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3395 (N-H), 1710 (C=O имид), 1680 (C=O амид), 1655 (C-N амид), 1465, 1611 (C=C). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , ppm, $J/\text{Гц}$): 0.65 (3H, с, CH₃-17), 1.00 (3H, д., $J = 6.4$ Гц, CH₃-16), 1.01 (3H, д., $J = 6.9$ Гц, CH₃-15), 1.17 (3H, с, CH₃-18), 1.20-1.80 (12H, м, CH₂-4, CH₂-5, CH₂-7, CH₂-8, CH₂-9, CH₂-10), 2.28 (1H, квинт, H-5a, $J = 6.7$ Гц), 2.6 (1H, дт, H-9b, $J = 3.0, 13.8$ Гц), 2.73 (1H, д, H-3a, $J = 8.7$ Гц), 2.95 (1H, дд, H-11, $J = 8.6, 3.0$ Гц), 3.21 (1H, д, H-11a, $J = 9$ Гц), 5.51 (1H, с, H-13), 6.30 (1H, с, CH-5'), 6.0 (2H, с, NH), 7.28-7.55 (5H, м, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 15.86 (CH₃, C-17), 16.58 (CH₃, C-18), 16.94 (CH₂, C-8), 20.11 (CH₃, C-16), 20.83 (CH₃, C-15), 21.98 (CH₂, C-5), 27.66 (CH₂, C-10), 32.83 (CH, C-14), 34.61 (CH₂, C-4), 35.54 (CH, C-11), 36.64 (CH₂, C-7), 37.83 (C-9a), 37.94 (CH₂, C-9), 40.35 (C-3b), 45.59 (CH, C-11a), 48.50 (CH, C-5a), 49.36 (C-6), 53.04 (CH, C-3a), 53.25 (CH, C-9b), 53.53 (CH, C-20), 107.4 (CH, C-5'), 125.14 (CH, C-13), 126.43 (CH, C-2', C-6'), 128.44 (CH, C-4'), 129.06 (CH, C-3', C-5'), 133.6 (C-4'), 131.99 (C, C-1'), 148.03 (C-12), 170.8 (C-2'), 170.90 (C-1), 172.74 (C-3). Масс-спектр (ХИ), m/z 606 $[\text{M}+1]^+$ (вычислено m/z : 605 для $\text{C}_{38}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$).

7, CH₂-8, CH₂-9, CH₂-10), 2.28 (1H, квинт, H-5a, $J = 6.7$ Гц), 2.6 (1H, дт, H-9b, $J = 3.0, 13.8$ Гц), 2.73 (1H, д, H-3a, $J = 8.7$ Гц), 2.95 (1H, дд, H-11, $J = 8.6, 3.0$ Гц), 3.21 (1H, д, H-11a, $J = 9$ Гц), 5.51 (1H, с, H-13), 6.30 (1H, с, CH-5'), 6.0 (1H, с, NH), 7.18-7.58 (10H, м, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 15.86 (CH₃, C-17), 16.58 (CH₃, C-18), 16.94 (CH₂, C-8), 20.11 (CH₃, C-16), 20.83 (CH₃, C-15), 21.98 (CH₂, C-5), 27.66 (CH₂, C-10), 32.83 (CH, C-14), 34.61 (CH₂, C-4), 35.54 (CH, C-11), 36.64 (CH₂, C-7), 37.83 (C-9a), 37.94 (CH₂, C-9), 40.35 (C-3b), 45.59 (CH, C-11a), 48.50 (CH, C-5a), 49.36 (C-6), 53.04 (CH, C-3a), 53.25 (CH, C-9b), 53.53 (CH, C-20), 118.6 (C-4') 125.14 (CH, C-13), 126.43 (2CH, Ph'), 126.65 (2CH, Ph''), 128.34 (CH, Ph'), 128.44 (CH, Ph''), 129.06 (2CH, Ph'), 129.12 (2CH, Ph''), 131.99 (C, Ph'), 132.01 (C, Ph''), 136.51 (CH, C-5'), 148.03 (C-12), 149.32 (C-2') 170.90 (C-1), 172.74 (C-3). Масс-спектр (ХИ), m/z 590 $[\text{M}+1]^+$ (вычислено m/z : 589 для $\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_3$).

2-Изопропил-6,9а-диметил-2-фенил-6-(1-фенил-2-тиоксо-2,3-дигидро-1Н-имидазол-4-ил)-4,5,5а,6,7,8,9,9а,9b,10,11,11а-додекагидро-3b,11-этенонафто[2,1-с]изоиндол-1,3(2Н,3аН)-дион (7с). Выход (90%). Аморфное вещество. ИК спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3395 (N-H), 1705 (C=O имид), 1513 (N-C=S), 1180 (C=S), 1465, 1610 (C=C). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , ppm, $J/\text{Гц}$): 0.65 (3H, с, CH₃-17), 1.00 (3H, д., $J = 6.4$ Гц, CH₃-16), 1.01 (3H, д., $J = 6.9$ Гц, CH₃-15), 1.17 (3H, с, CH₃-18), 1.20-1.80 (12H, м, CH₂-4, CH₂-5, CH₂-7, CH₂-8, CH₂-9, CH₂-10), 2.28 (1H, квинт, H-5a, $J = 6.7$ Гц), 2.6 (1H, дт, H-9b, $J = 3.0, 13.8$ Гц), 2.73 (1H, д, H-3a, $J = 8.7$ Гц), 2.95 (1H, дд, H-11, $J = 8.6, 3.0$ Гц), 3.21 (1H, д, H-11a, $J = 9$ Гц), 5.51 (1H, с, H-13), 7.18-7.55 (5H, м, Ph) 7.31 (1H, с, CH-5'), 11.12 (2H, с, 2NH). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 15.86 (CH₃, C-17), 16.58 (CH₃, C-18), 16.94 (CH₂, C-8), 20.11 (CH₃, C-16), 20.83 (CH₃, C-15), 21.98 (CH₂, C-5), 27.66 (CH₂, C-10), 32.83 (CH, C-14), 34.61 (CH₂, C-4), 35.54 (CH, C-11), 36.64 (CH₂, C-7), 37.83 (C-9a), 37.94 (CH₂, C-9), 40.35 (C-3b), 45.59 (CH, C-11a), 48.50 (CH, C-5a), 49.36 (C-6), 53.04 (CH, C-3a), 53.25 (CH, C-9b), 53.53 (CH, C-20), 107.4 (CH, C-5'), 125.14 (CH, C-13), 126.43 (CH, C-2', C-6'), 128.44 (CH, C-4'), 129.06 (CH, C-3', C-5'), 133.6 (C-4'), 131.99 (C, C-1'), 148.03 (C-12), 170.8 (C-2'), 170.90 (C-1), 172.74 (C-3). Масс-спектр (ХИ), m/z 606 $[\text{M}+1]^+$ (вычислено m/z : 605 для $\text{C}_{38}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$).

Синтез бензоатов 8a,b.

Смесь бромида **1** или **2** (1 ммоль) и бензоата натрия (1.1 ммоль) кипятили в ДМФА (10 мл) в течение 60–90 мин, охлаждали и выливали на ледяную воду. Образовавшийся осадок отфильтровывали, сушили и перекристаллизовали из спирта.

2-(12-Изопропил-6,9а-диметил-1,3-диоксо-3,3а,4,5,5а,6,7,8,9,9а,9b,10,11,11а-тетрадекагидро-1Н-3b,11-этенотенантро[1,2-с]фуран-6-ил)-2-оксоэтилбензоат (8а). Выход (95%). Аморфное вещество. ИК спектр (КВг, ν , см^{-1}): 1785 (C=O ангидрид), 1723 (C=O), 1275 (COO), 1465 (C=C). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , ppm, J/Гц): 0.64 (3H, с, CH_3 -17), 0.98 (3H, д, J = 6.2 Гц, CH_3 -16), 0.99 (3H, д, J = 6.2 Гц, CH_3 -15), 1.25 (3H, с, CH_3 -18), 1.10-1.83 (12H, м, CH_2 -4, CH_2 -5, CH_2 -7, CH_2 -8, CH_2 -9, CH_2 -10), 2.1-2.25 (1H, м, CH-14), 1.87 (1H, квинт, J = 6.7 Гц, CH-5а), 1.65 (1H, д, д, J = 3.8, 11.0 Гц, CH-9b), 2.97 (1H, д, J = 8.5 Гц, CH-3а), 3.14 (1H, д, J = 9 Гц, CH-11), 3.29 (1H, д, д, J = 8.5, 2.5 Гц, CH-11а), 5.15 (2H, с, CH_2 -1δ), 5.50 (1H, с, CH-13), 7.44-8.1 (5H, м, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , ppm): 15.72 (CH_3 , C-17), 17.40 (CH_2 , C-8), 18.19 (CH_3 , C-18), 20.00 (CH_3 , C-16), 20.25 (CH_2 , C-5), 20.60 (CH_3 , C-15), 27.24 (CH_2 , C-10), 32.74 (CH, C-14), 34.32 (CH_2 , C-4), 35.72 (CH, C-11), 37.45 (CH_2 , C-9), 38.39 (C-9а), 39.02 (CH_2 , C-7), 40.45 (C-3b), 41.24 (C-6), 45.79 (CH, C-11а), 50.42 (CH, C-5а), 52.66 (CH, C-9b), 52.99 (CH, C-3а), 68.0 (CH_2 -1'), 121.8 (2CH, Ph), 124.98 (CH, C-13), 128.0 (CH, Ph), 128.9 (2CH, Ph), 136.6 (C, Ph), 148.45 (C-12), 165.81 (C-2'), 171.71 (C-1), 173.16 (C-3), 208.03 (C-1'). Масс-спектр (ХИ), m/z 519 $[\text{M}+1]^+$ (вычислено m/z : 518 для $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{O}_6$).

2-(12-Изопропил-6,9а-диметил-1,3-диоксо-2-фенил-1,2,3,3а,4,5,5а,6,7,8,9,9а,9b,10,11,11а-гексадекагидро-3b,11-этенотенантро[2,1-с]изоиндол-6-ил)-2-оксоэтилбензоат (8b). Выход (90%). Аморфное вещество. ИК спектр (КВг, ν , см^{-1}): 1708 (C=O имид), 1723 (C=O), 1275 (COO), 1465 (C=C). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , ppm, J/Гц): 0.65 (3H, с, CH_3 -17), 1.00 (3H, д, J = 6.4 Гц, CH_3 -16), 1.01 (3H, д, J = 6.9 Гц, CH_3 -15), 1.17 (3H, с, CH_3 -18), 1.20-1.80 (12H, м, CH_2 -4, CH_2 -5, CH_2 -7, CH_2 -8, CH_2 -9, CH_2 -10), 2.28 (1H, квинт, H-5а, J = 6.7 Гц), 2.6 (1H, дт, H-9b, J = 3.0, 13.8 Гц), 2.73 (1H, д, H-3а, J = 8.7 Гц), 2.95 (1H, дд, H-11, J = 8.6, 3.0 Гц), 3.21 (1H, д, H-11а, J = 9 Гц), 5.51 (1H, с, H-13), 5.14 (2H, с, CH_2 -1'), 7.18-7.58 (10H, м, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , ppm): 15.72 (CH_3 , C-17), 17.40 (CH_2 , C-8), 18.19 (CH_3 , C-18), 20.00 (CH_3 , C-16), 20.25 (CH_2 , C-5), 20.60 (CH_3 , C-15), 27.24 (CH_2 , C-10), 32.74 (CH, C-14), 34.32 (CH_2 , C-4), 35.72 (CH, C-11), 37.45 (CH_2 , C-9), 38.39 (C-9а), 39.02 (CH_2 , C-7), 40.45 (C-3b), 41.24 (C-6), 45.79 (CH, C-11а), 50.42 (CH, C-5а), 52.66 (CH, C-9b), 52.99 (CH, C-3а), 124.98 (CH, C-13), 127.5 (2CH, Ph'), 128.0 (CH, Ph'), 128.1 (2CH, Ph'), 128.7 (2CH, Ph'), 128.9 (CH, Ph'), 129.2 (2CH, Ph'), 131.9 (C, Ph'), 130.6 (C, Ph'), 148.45 (C-12), 170.32 (C-2'), 171.71 (C-1), 173.16 (C-3), 208.07 (C-1'). Масс-спектр (ХИ), m/z 594 $[\text{M}+1]^+$ (вычислено m/z : 593 для $\text{C}_{38}\text{H}_{43}\text{NO}_5$).

Синтез 1,3-оксазолов 9а,б.

Смесь эфира 8а или 8b (1 ммоль) и $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (10 ммоль) кипятили в уксусной кислоте (10 мл) в течение 5 ч. Реакционную смесь выливали в ледяную воду и добавили NH_4OH конц до pH = 6–6.5. Полученный осадок фильтровали, промывали водой и перекристаллизовывали из спирта.

12-Изопропил-6,9а-диметил-6-(2-фенилоксасазол-4-ил)-4,5,5а,6,7,8,9,9а,9b,10,11,11а-додекагидро-1Н-3b,11-этенотенантро[1,2-с]фуран-1,3(3аН)-дион (9а). Выход (85%). Аморфное вещество. ИК спектр (КВг, ν , см^{-1}): 1793 (C=O ангидрид), 1617 (C=N), 1611, 1465 (C=C). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , ppm, J/Гц): 0.65 (3H, с, CH_3 -17), 1.00 (3H, д, J = 6.4 Гц, CH_3 -16), 1.01 (3H, д, J = 6.9 Гц, CH_3 -15), 1.17 (3H, с, CH_3 -18), 1.20-1.80 (12H, м, CH_2 -4, CH_2 -5, CH_2 -7, CH_2 -8, CH_2 -9, CH_2 -10), 2.28 (1H, квинт, H-5а, J = 6.7 Гц), 2.6 (1H, дт, H-9b, J = 3.0, 13.8 Гц), 2.73 (1H, д, H-3а, J = 8.7 Гц), 2.95 (1H, дд, H-11, J = 8.6, 3.0 Гц), 3.21 (1H, д, H-11а, J = 9 Гц), 5.51 (1H, с, H-13), 7.69 (1H, с, CH-5'), 7.43-8.18 (5H, м, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , ppm): 15.72 (CH_3 , C-17), 17.40 (CH_2 , C-8), 18.19 (CH_3 , C-18), 20.00 (CH_3 , C-16), 20.25 (CH_2 , C-5), 20.60 (CH_3 , C-15), 27.24 (CH_2 , C-10), 32.74 (CH, C-14), 34.32 (CH_2 , C-4), 35.72 (CH, C-11), 37.45 (CH_2 , C-9), 38.39 (C-9а), 39.02 (CH_2 , C-7), 40.45 (C-3b), 41.24 (C-6), 45.79 (CH, C-11а), 50.42 (CH, C-5а), 52.66 (CH, C-9b), 52.99 (CH, C-3а), 125.4 (C-4'), 137.70 (CH, C-5'), 124.98 (CH, C-13), 148.45 (C-12), 159.32 (C-2'), 171.71 (C-1), 173.16 (C-3). Масс-спектр (ХИ), m/z 500 $[\text{M}+1]^+$ (вычислено m/z : 499 для $\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{NO}_4$).

12-Изопропил-6,9а-диметил-2-фенил-6-(2-фенилоксасазол-4-ил)-4,5,5а,6,7,8,9,9а,9b,10,11,11а-додекагидро-3b,11-этенотенантро[2,1-с]изоиндол-1,3(2Н,3аН)-дион (9б). Выход (81%). Аморфное вещество. ИК спектр (КВг, ν , см^{-1}): 1710 (C=O имид), 1620 (C=N), 1188 (C-N). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , ppm, J/Гц): 0.64 (3H, с, CH_3 -17), 0.98 (3H, д, J = 6.2 Гц, CH_3 -16), 0.99 (3H, д, J = 6.2 Гц, CH_3 -15), 1.25 (3H, с, CH_3 -18), 1.10-1.83 (12H, м, CH_2 -4, CH_2 -5, CH_2 -7, CH_2 -8, CH_2 -9, CH_2 -10), 2.1-2.25 (1H, м, CH-14), 1.87 (1H, квинт, J = 6.7 Гц, CH-5а), 1.65 (1H, дд, J = 3.8, 11.0 Гц, CH-9b), 2.97 (1H, д, J = 8.5 Гц, CH-3а), 3.14 (1H, д, J = 9 Гц, CH-11), 3.29 (1H, дд, J = 8.5, 2.5 Гц, CH-11а), 5.50 (1H, с, CH-13), 6.19 (1H, с, CH-5'), 7.43-8.18 (10H, м, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , ppm): 15.72 (CH_3 , C-17), 17.40 (CH_2 , C-8), 18.19 (CH_3 , C-18), 20.00 (CH_3 , C-16), 20.25 (CH_2 , C-5), 20.60 (CH_3 , C-15), 27.24 (CH_2 , C-10), 32.74 (CH, C-14), 34.32 (CH_2 , C-4), 35.72 (CH, C-11), 37.45 (CH_2 , C-9), 38.39 (C-9а), 39.02 (CH_2 , C-7), 40.45 (C-3b), 41.24 (C-6), 45.79 (CH, C-11а), 50.42 (CH, C-5а), 52.66 (CH, C-9b), 52.99 (CH, C-3а), 124.98 (CH, C-13), 125.40

(C-4'), 127.5 (2CH, Ph''), 128.0 (CH, Ph'), 128.1 (2CH, Ph'), 128.7 (2CH, Ph''), 128.9 (CH, Ph'), 129.2 (2CH, Ph''), 131.9 (C, Ph'), 130.6 (C, Ph''),

137.70 (CH, C-5'), 148.45 (C-12), 159.32 (C-2'), 171.71 (C-1), 173.16 (C-3). Масс-спектр (ХИ), m/z 575 $[M+1]^+$ (вычислено m/z : 574 для $C_{38}H_{42}N_2O_3$).

Литература

1. Antonova M.M., Baranov V.V., Kravchenko A.N., Methods for the synthesis of 1-substituted 1H-imidazol-2(3H)-ones // *Chem Heterocycl Comp.* – 2015. – V.51, №5. – Pp.395-420.
2. Kidwai M., Bhatnagar D., Mothsra P., Singh A.K., Dey S. Molecular iodine as a versatile reagent for Hantzsch synthesis of 2-aminothiazole derivatives // *Journal of Sulfur Chemistry.* – 2009. – V.30, №1. – Pp.29-36.
3. Kulikov A.S., Epishina M.A., Fershtat L.L., Romanova A.A., Makhova N.N. Effective synthesis of 6-substituted 7H-tetrazolo[5,1-b][1,3,4]thiadiazines via a one-pot condensation/nitrosation/azide-tetrazole tautomerism reaction sequence // *Tetrahedron Letters.* – 2017. – V.58, №42. – Pp. 3998-4002.
4. Rajan A., Prakash P. A novel substrate controlled chemoselective synthesis of aryl bis (thiazole-2-imine)methanes from 2-aminothiazoles and aldehyde // *Tetrahedron Letters.* – 2017. – V.58, №31. – Pp. 3057-3063.
5. Safari J., Abedi-Jazini Z., Zarnegar Z., Sadeghi M. Nanochitosan: A biopolymer catalytic system for the synthesis of 2- aminothiazole // *Catalysis Communications.* – 2016. – V.77. – Pp.108-112.
6. de Santana T. I., de Oliveira Barbosa M., de Moraes Gomes P. A. T., da Cruz A. C. N., da Silva T. G., Leite A. C. L. Synthesis, anticancer activity and mechanism of action of new thiazole derivatives // *Eur. J. Med. Chem.* – 2018. – V.144. – Pp.874-886.
7. Sultanova R.M., Lobov A.N., Shumadalova A.V., Meshcheryakova S.A., Zileeva Z.R., Khusnutdinova N. S., Vakhitov V. A., Vakhitova Y. V. Synthesis of new 1,3-thiazol derivatives of maleopimaric acid as anticancer, antibacterial and antifungal agents // *Nat. Prod. Res.* – 2021. – V.35, Is.8. – Pp.1340-1348.
8. Якупова Л.Р., Насибуллина Р.А., Шамукаев В.А., Султанова Р.М., Сафиуллин Р.Л. Антиоксидантная активность 2-аминотиазолов, содержащих дитерпеновый фрагмент, в модельной системе жидкофазного радикально-цепного окисления 1,4-диоксана // *Кинетика и Катализ.* – 2020. – Т.61, №2. – С.235-241.
9. Остахов С.С., Султанова Р.М., Масыгутова Г.А., Хурсан С.Л. Спектрально-люминесцентное исследование биологически активных 2-амино-1,3-тиазолов, содержащих дитерпеновый фрагмент, в растворах ацетонитрила // *Химия высоких энергий.* – 2020. – Т.54, №4. – С.263-268.
10. Guernon J.M., Wu Y.J. 3-Bromocyclohexane-1,2-dione as a useful reagent for Hantzsch synthesis of thiazoles and the synthesis of related heterocycles // *Tetrahedron Lett.* – 2011. – V.52. – Pp.3633-3635.
11. Gursoy A., Demirayak S., Capan G., Erol K., Vural K. Synthesis and preliminary evaluation of new 5-pyrazolinone derivatives as analgesic agents // *Eur. J. Med. Chem.* – 2000. – V.35. – Pp.359-364.
12. Vafina G.F., Khanova M.D. Lobov A.N. Synthesis of New Substituted Ureides and Thioureides Based on Maleopimaric Acid. // *Chem Nat Compd.* – 2022. – V.58. – Pp.1055-1061.

References

1. Antonova M.M., Baranov V.V., Kravchenko A.N., [Methods for the synthesis of 1-substituted 1H-imidazol-2(3H)-ones]. *Chem Heterocycl Comp.*, 2015, vol.51, no.5, pp.395-420.
2. Kidwai M., Bhatnagar D., Mothsra P., Singh A.K., Dey S. [Molecular iodine as a versatile reagent for Hantzsch synthesis of 2-aminothiazole derivatives]. *Journal of Sulfur Chemistry*, 2009, vol.30, no.1, pp.29-36.
3. Kulikov A.S., Epishina M.A., Fershtat L.L., Romanova A.A., Makhova N.N. [Effective synthesis of 6-substituted 7H-tetrazolo[5,1-b][1,3,4]thiadiazines via a one-pot condensation/nitrosation/azide-tetrazole tautomerism reaction sequence]. *Tetrahedron Letters*, 2017, vol.58, no.42, pp.3998-4002.
4. Rajan A., Prakash P. [A novel substrate controlled chemoselective synthesis of aryl bis (thiazole-2-imine)methanes from 2-aminothiazoles and aldehyde]. *Tetrahedron Letters*, 2017, vol.58, no.31, pp.3057-3063.
5. Safari J., Abedi-Jazini Z., Zarnegar Z., Sadeghi M. [Nanochitosan: A biopolymer catalytic system for the synthesis of 2-aminothiazole]. *Catalysis Communications*, 2016, vol.77, pp.108-112.
6. de Santana T. I., de Oliveira Barbosa M., de Moraes Gomes P. A. T., da Cruz A. C. N., da Silva T. G., Leite A. C. L. Synthesis, anticancer activity and mechanism of action of new thiazole derivatives // *Eur. J. Med. Chem.* - 2018. - vol.144. - P. 874-886. DOI:10.1016/j.ejmech.2017.12.040.
7. Sultanova R.M., Lobov A. N., Shumadalova A. V., Meshcheryakova S. A., Zileeva Z. R., Khusnutdinova N. S., Vakhitov V. A., Vakhitova Y. V. [Synthesis of new 1,3-thiazol derivatives of maleopimaric acid as anticancer, antibacterial and antifungal agents]. *Nat. Prod. Res.*, 2021, vol.35, is.8, pp.1340-1348.
8. Yakupova L.R., Nasibullina R.A., Shamukaev V A., Sultanova R. M., Safiullin R. L. [Antioxidant Activity of 2-Aminothiazoles Containing a Diterpene Fragment in the Model System of the Liquid-Phase Radical-Chain Oxidation of 1,4-Dioxane]. *Kinetics and Catalysis*, 2020, vol.61, no.2, pp.232-237.
9. Ostakhov S.S., Sultanova R.M., Masyagutova G.A., Khursan S.L. [A Spectral-Luminescence Study of Biologically Active 2-Amino-1,3-Thiazoles Containing a Diterpene Fragment in Acetonitrile Solutions]. *High Energy Chemistry*, 2020, vol.54, no. 4, pp.241-245.
10. Guernon J.M., Wu Y.J. [3-Bromocyclohexane-1,2-dione as a useful reagent for Hantzsch synthesis of thiazoles and the synthesis of related heterocycles]. *Tetrahedron Lett.*, 2011, vol.52, pp.3633-3635.
11. Gursoy A., Demirayak S., Capan G., Erol K., Vural K. [Synthesis and preliminary evaluation of new 5-pyrazolinone derivatives as analgesic agents]. *Eur. J. Med. Chem.*, 2000, vol.35, pp.359-364.
12. Vafina G.F., Khanova M.D. Lobov A.N. [Synthesis of New Substituted Ureides and Thioureides Based on Maleopimaric Acid]. *Chem Nat Compd.*, 2022, vol.58, pp.1055-1061.

Г. Г. Хамиева (докторант)¹, М. Б. Абдуллаева (докторант)², И. Т. Исмаилов (д.х.н., проф.)^{1, 2},
А. А. Агаев (д.х.н., проф., зав. каф.)², М. М. Мурадов (к.х.н., доц.)²

ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ СТАЛИ В СЛАБОКИСЛОЙ СЕРОВОДОРОДНОЙ СРЕДЕ АНИОННЫМИ ПАВ, СИНТЕЗИРОВАННЫМИ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

*Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования Азербайджанской Республики,
лаборатория «Технологии химических реагентов*

для нефтегазодобывающей и перерабатывающей промышленности»

Республика Азербайджан, AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: ismayilov.ismayil@gmail.com

Сумгаитский государственный университет,

кафедра нефтехимии и химической инженерии

AZ 5008, Республика Азербайджан, г. Сумгаит, 43-кв.; e-mail: Akber.Aqayev@sdu.edu.az; mailoglu@mail.ru

G. G. Khamieva¹, M. B. Abdullaeva², I. T. Ismailov^{1, 2}, A. A. Agayev², M. M. Muradov²

INHIBITION OF STEEL CORROSION IN A SLIGHTLY ACIDIC HYDROGEN SULFIDE ENVIRONMENT BY ANIONIC SURFACTANTS SYNTHESIZED FROM VEGETABLE OILS

*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: ismayilov.ismayil@gmail.com*

² Sumgait State University

43-rd quarder, AZ 5008, Sumgait, Republik of Azerbaijan; e-mail: Akber.Aqayev@sdu.edu.az; mailoglu@mail.ru

Представлены результаты лабораторных исследований анионных ПАВ – солей и комплексных соединений сульфатпроизводных высших карбоновых кислот из подсолнечного и пальмового масел в качестве ингибиторов сероводородной коррозии в слабокислой среде, содержащей 500 мг/л сероводорода. Показано, что они обладают ингибирующими свойствами сероводородной коррозии и защитное действие возрастает с увеличением концентрации реагента.

Ключевые слова: анионные ПАВ; ингибиторы коррозии; пальмовое масло; подсолнечное масло; сероводородная коррозия.

Коррозия металлического оборудования приводит к огромному экономическому и экологическому ущербу во многих отраслях промышленности. Нефтяная промышленность по уровню общих потерь металла и отрицательного воздействия на окружающую среду занимает одно из первых мест среди других отраслей промышленности^{1, 2}.

В ходе эксплуатации значительная часть нефтегазовых и нефтегазопромысловых сооруже-

The article presents the results of laboratory studies of anionic surfactants – salts and complex compounds of sulfate derivatives of higher carboxylic acids, synthesized on the basis of sunflower and palm oils as inhibitors of hydrogen sulfide corrosion in a weakly acidic environment containing 500 mg/l of hydrogen sulfide. It has been shown that they have inhibitory properties against hydrogen sulfide corrosion and the protective effect increases with increasing concentration of the reagent.

Key words: anionic surfactants; corrosion inhibitors; hydrogen sulfide corrosion; palm oil; sunflower oil.

ний подвержены сильной коррозии, вызванной высокой коррозионной активностью внешней и рабочей среды. Основными источниками коррозионной агрессивности являются минерализованные сточные, пластовые добываемые воды, содержащие хлор, сульфатные, карбонатные и др. ионы, кислые газы, такие как сероводород и углекислый газ, а также различные виды коррозионных микроорганизмов^{3, 4}.

Появление сероводорода и рост его концентрации связывается, в основном, с жизнедеятель-

Дата поступления 12.01.24

ностью коррозионных сульфатвосстанавливающих бактерий, на долю которой приходится около 20% потерь от коррозии^{5, 6}.

Использование ингибиторов является одним из важнейших и широко применяемых методов защиты металлов от коррозии. Несмотря на имеющуюся широкую номенклатуру реагентов, ассортимент ингибиторов постоянно расширяется, идет постоянный поиск новых ингибиторов и ингибирующих композиций, способных обеспечить комплексную защиту оборудования от химического и бактериального разрушения, совмещающих в себе действие нескольких реагентов^{7–9}. Поэтому исследования по созданию и изучению свойств ингибиторов коррозии не теряет свою актуальность и является важной задачей.

Целью настоящей работы является синтез анионных ПАВ на основе подсолнечного и пальмового масел и исследование их в качестве ингибиторов сероводородной коррозии.

Экспериментальная часть

Коррозионные испытания проводились гравиметрическим методом на образцах стали Ст3 размером 30×20×2 мм в среде, агрессивной жидкостью которой служила двухфазная система керосин:вода в соотношении 1:9, насыщенная сероводородом. Сероводород (500 мг/л) получали по реакции рассчитанного количества Na₂S с HCl и пропускали через водный раствор.

Опыты выполнялись при комнатной температуре в динамических условиях перемешиванием растворов магнитной мешалкой продолжительностью 5 ч в течение всего опыта в стеклянных стаканах емкостью 1 л, оборудованных крышкой с держателем для крепления стеклянной удочки со стальными образцами согласно общепринятой методике. Интенсивное перемешивание коррозионной среды вызывает увеличение скорости коррозии в сероводородсодержащей среде.

Перед опытом образцы зачищали на абразивном круге и обезжиривали ацетоном, а затем подвешивали на стеклянной удочке в емкости, заполненные агрессивной средой. Концентрация ингибиторов составляла 50–500 мг/л. Ингибиторы коррозии содержат 10% активного вещества в смеси изопропилового спирта (ИПС) и воды. Активное вещество представляет собой анионных ПАВ – солей и комплексных солей сульфатпроизводных высших карбоновых кислот (ВКК).

Скорость коррозии стали Ст3 определяли по потере массы образцов (два образца на точку). Количественная оценка действия анионных ПАВ как ингибиторов на скорость коррозионного процесса проводилась на основе вычисления коэффи-

циента ингибирования и защитного эффекта. Коэффициент ингибирования γ определялся по уравнению:

$$\gamma = K_o / K_u,$$

где K_o – скорость коррозии металла в отсутствие ингибитора, г/(м²·ч);

K_u – скорость коррозии металла при наличии ингибитора, г/(м²·ч).

Защитный эффект Z вычислялся по формуле:

$$Z = (K_o - K_u) / K_o \cdot 100\%.$$

Результаты и их обсуждение

В качестве исходных соединений для получения анионных ПАВ-солей и комплексных соединений сульфатпроизводных амидов высших карбоновых кислот были использованы подсолнечное и пальмовое масла. Аминолиз растительных масел проводили моноэтаноламином, диэтаноламином и октиламином по реакции, описанной в¹⁰. Синтез проводили в трехгорлой колбе при постоянном перемешивании. Температура процесса варьировалась в интервале от 100 до 150 °С. Мольное соотношение реагирующих веществ растительное масло:амин изменялось от 1:1 до 1:3. Продолжительность синтеза составляла 5 ч.

Сульфатпроизводные амидов ВКК были получены путем сульфатирования амидсодержащего состава по схеме, представленной в^{10, 11}. Процесс также проводился при постоянном перемешивании и нагревании смеси в интервале температур 70–90 °С.

Синтезированные сульфатпроизводные амидов ВКК использованы в качестве исходного сырья для получения анионных ПАВ. При получении были использованы 20%-ные водные растворы щелочей NaOH, KOH и NH₄OH, а также моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА) и триэтаноламин (ТЭА), диметиламин (ДМА) и октиламин (Окта). Синтезированные соли и комплексные соединения представляют собой вязкое вещество, хорошо растворимое в смеси изопропиловый спирт-вода.

Результаты испытаний анионных ПАВ на наличие антикоррозионных свойств приведены в табл. 1–3. По данным коррозионных испытаний, скорость коррозии стали в отсутствие ингибитора составляет 3.6 г/(м²·ч).

Из приведенных данных видно, что рассматриваемые соли сульфатпроизводных высших карбоновых кислот на основе подсолнечного масла проявляют относительно высокие противокоррозионные свойства в слабокислой сероводородсодержащей среде. Из них ДЭА⁺- комплексная соль

Таблица 1

Скорость коррозии стали Ст3 и защитное действие анионных ПАВ, синтезированных на основе подсолнечного масла и диэтаноламина в сероводородсодержащей среде

ПАВ	Концентрация, ppm	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч)	Коэффициент ингибирования	Защитный эффект, %
Анионные ПАВ, синтезированные на основе подсолн. масла и диэтаноламина (1:1)				
Na ⁺ - соль	100	1.8576	1.9	48.4
	300	0.9756	3.7	72.9
МЭА ⁺ - соль	100	0.0612	58.8	98.3
	150	-	-	100.0
ДЭА ⁺ - соль	50	0.2052	17.5	94.3
	100	-	-	100.0
ДМА ⁺ - соль	100	2.214	1.6	38.5
	300	3.096	1.2	86.0
Анионные ПАВ, синтезированные на основе подсолн. масла и диэтаноламина (1:2)				
Na ⁺ - соль	100	1.872	1.9	48.0
	200	1.008	3.6	72.0
	400	0.72	5.0	80.0
K ⁺ - соль	200	0.864	4.2	76.0
	400	0.36	10.0	90.0
NH ₄ ⁺ - соль	100	1.584	2.3	56.0
	300	0.72	5.0	80.0
МЭА ⁺ - соль	100	0.216	16.7	94.0
	150	-	-	100.0
ДЭА ⁺ - соль	50	0.216	16.7	94.0
	100	-	-	100.0
ДМА ⁺ - соль	100	2.8584	1.3	20.6
	300	0.792	4.5	78.0
Анионные ПАВ, синтезированные на основе подсолн. масла и диэтаноламина (1:3)				
Na ⁺ - соль	100	2.0664	1.7	42.6
	200	1.2924	2.8	64.1
МЭА ⁺ - соль	100	0.3456	10.4	90.4
	200	0.0648	55.6	98.2
ДЭА ⁺ - соль	50	0.4212	8.5	88.3
	100	0.2736	13.2	92.4
ДМА ⁺ - соль	100	2.8764	1.3	20.1
	200	1.8684	1.9	48.1

Таблица 2

Скорость коррозии стали Ст3 и защитное действие анионных ПАВ, синтезированных на основе подсолнечного масла и октиламина в сероводородсодержащей среде

ПАВ	Концентрация, ppm	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч)	Коэффициент ингибирования	Защитный эффект, %
1	2	3	4	5
Анионные ПАВ, синтезированные на основе подсолнечного масла и октиламина (1:1)				
Na ⁺ - соль	100	1.9368	1.9	46.2
	150	1.8576	1.9	48.4
МЭА ⁺ - соль	100	0.7128	5.1	80.2
	150	0.5184	6.9	85.6
ДЭА ⁺ - соль	100	0.558	6.5	84.5
	150	0.3528	10.2	90.2
ТЭА ⁺ - соль	100	0.3888	9.3	89.2
	150	0.2052	17.5	94.3
Окта ⁺ - соль	50	0.2844	12.7	92.1
	100	0.072	50.0	98.0
Анионные ПАВ, синтезированные на основе подсолнечного масла и октиламина (1:2)				
Na ⁺ - соль	100	2.214	1.6	38.5
	300	1.7172	2.1	52.3
МЭА ⁺ - соль	100	0.7776	4.6	78.4
	200	0.252	14.3	93.0
ДЭА ⁺ - соль	100	0.7128	5.1	80.2
	200	0.2088	17.2	94.2
ТЭА ⁺ - соль	100	0.5616	6.4	84.4
	150	0.2844	12.7	92.1

1	2	3	4	5
Окта ⁺ -соль	100	0.216	16.7	94.0
	150	-	-	100.0
	150	0.144	25.0	96.0
Анионные ПАВ, синтезированные на основе подсолнечного масла и октиламина (1:3)				
На ⁺ -соль	100	2.3616	1.5	34.4
	300	1.7856	2.0	50.4
МЭА ⁺ -соль	100	0.8928	4.0	75.2
	250	0.144	25.0	96.0
ДЭА ⁺ -соль	100	0.7884	4.6	78.1
	250	0.144	25.0	96.0
ТЭА ⁺ -соль	100	0.7128	5.1	80.2
	200	0.216	16.7	94.0
Окта ⁺ -соль	100	0.2808	12.8	92.2

Таблица 3

Скорость коррозии стали Ст3 и защитное действие анионных ПАВ, синтезированных на основе пальмового масла и этаноламинов (моно- и диэтаноламин) в сероводородсодержащей среде

ПАВ	Концентрация, ppm	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч)	Коэффициент ингибирования	Защитный эффект, %
Анионные ПАВ, синтезированные на основе пальмового масла и моноэтаноламина (1:2)				
На ⁺ -соль	200	1.93	1.9	46.4
	500	1.429	2.5	60.3
К ⁺ -соль	100	2.858	1.3	20.6
	200	1.786	2.0	50.4
	500	1.001	3.6	72.2
NH ₄ ⁺ -соль	200	0.857	4.2	76.2
	400	0.284	12.7	92.1
МЭА ⁺ -соль	100	0.572	6.3	84.1
	150	0.072	50.0	98.0
ДЭА ⁺ -соль	50	0.284	12.7	92.1
	100	0.072	50.0	98.0
Анионные ПАВ, синтезированные на основе пальмового масла и диэтаноламина (1:2)				
На ⁺ -соль	200	2.088	1.7	42.0
	300	1.656	2.2	54.0
К ⁺ -соль	200	1.656	2.2	54.0
	400	1.08	3.3	70.0
NH ₄ ⁺ -соль	100	2.304	1.6	36.0
	300	1.44	2.5	60.0
МЭА ⁺ -соль	100	0.576	6.3	84.0
	150	0.144	25.0	96.0
ДЭА ⁺ -соль	50	0.9	4.0	90.0
	100	0.144	25.0	96.0

на основе подсолнечного масла и диэтаноламина обеспечивает при дозировке 100 мг/л защитный эффект, равный Z=100%, а Окта⁺-комплексная соль на основе подсолнечного масла и октиламина обеспечивает 98% защитного эффекта при концентрации 100 мг/л.

Результаты испытаний при исследовании анионных ПАВ на основе пальмового масла и этаноламинов приведены в табл. 3. Как видно из результатов, ДЭА⁺-комплексные соли проявляют высокие антикоррозионные свойства в слабокислой сероводородсодержащей среде, имея при дозировке 100 мг/л защитный эффект, равный 96–98 %.

Полученные данные исследований свидетельствуют о достаточно высокой активности исследуемых веществ в качестве ингибиторов коррозии в среде, насыщенной сероводородом, так

как некоторые соли при дозировке 50 100 мг/л обеспечивают >90.0%-ный защитный эффект.

Таким образом, синтезированы анионные ПАВ – соли и комплексные соединения сульфат-производных амидов высших карбоновых кислот на основе подсолнечного и пальмового масел и исследовано их ингибирующее действие в отношении сероводородной коррозии стали Ст3. Самые лучшие защитные свойства проявляют комплексные соединения МЭА⁺, ДЭА⁺, ТЭА⁺, Окта⁺ сульфатпроизводных ВКК, которые при дозировке 100 мг/л обеспечивают защитный эффект 75.2–100 %.

Также следует отметить, что при введении анионных ПАВ в исследуемые растворы во всех случаях наблюдается снижение скорости коррозии и рост защитного эффекта с увеличением их концентрации.

Литература

1. Koch G.H., Thompson N.G., Virmani Y.P., Payer J.H. In Handbook of Environmental Degradation of Materials. – New-York: William Andrew Publ., 2005. – P.3.
2. Янин Е.П. Коррозия металлов и металлических конструкций как источник загрязнения окружающей среды // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов. – 2007. – №6. – С.46-92.
3. Valdez B., Schorr M., Quintero M., Garcia R., Rosas N. The effect of climate change on the durability of engineering materials in the hydraulic & infrastructure // Corrosion Engineering Science and Technology. – 2010. – V.45, №1. – Pp. 34-41.
4. Андреева Д.Д., Фахрутдинов Р.З. Коррозионно-опасная микрофлора нефтяных месторождений // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т.16, №10. – С.237-242.
5. Stoytcheva M., Valdez B., Zlatev R., Schorr M., Carrillo M., Velkova Z. Microbially Induced Corrosion in The Mineral Processing Industry // Advanced Materials & Research. – 2010. – V.95. – Pp.73-76
6. Sikachina A.A., Beloglazov S.M., Yagunova L.K. The complexones in mission of inhibiting of microbiological corrosion with desulfovibrio desulfuricans. Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya // Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. – 2017. – V.7, №2. – Pp.60-74.
7. Половняк В. К., Тимофеева И.В. Защитное действие азот-, фосфорсодержащих ингибиторов коррозии стали и их промышленные испытания в условиях нефтедобычи и нефтепереработки // Практика противокоррозионной защиты. – 2006. – №3. – С.44-48.
8. Al-Amiery A.A., Kadhum A.A.H., Alobaidy A.H.M., Mohamad A.B., Hoon P.S. Novel Corrosion Inhibitor for Mild Steel in HCl // Materials. – 2014. – V.7. – Pp.662-672.
9. Авдеев Я.Г., Кузнецов Ю.Г. Физико-химические аспекты ингибирования кислотной коррозии металлов ненасыщенными органическими соединениями // Успехи химии. – 2012. – Т.81, №12. – С.1133-1145.
10. Исмаилов И.Т. Анतिकоррозионные реагенты комплексного действия на основе солей сульфатпроизводных высших карбоновых кислот, выделенных из пальмового масла // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. – 2015. – Т.16, №3(63). – С.201-218
11. Ismayilov I.T. Synthesis and properties of the multifunctional anticorrosive reagents on the basis of sunflower oil and ethanolamines // Processes of Petrochemistry and Oil-refining. – 2016. – V.17, №4. – Pp.331-345.

References

1. Koch G.H., Thompson N.G., Virmani Y.P., Payer J.H. [In Handbook of Environmental Degradation of Materials]. New-York, William Andrew Publ., 2005, p.3.
2. Yanin E.P. *Korroziya metallov i metallicheskih konstruktсий kak istochnik zagryazneniya okruzhayushchey sredy* [Corrosion of metals and metal structures as a source of environmental pollution]. *Problemy okruzhayushchey sredy i prirodnnykh resursov* [Problems of the environment and natural resources], 2007, no.6, pp.46-92.
3. Valdez B., Schorr M., Quintero M., Garcia R., Rosas N. [The effect of climate change on the durability of engineering materials in the hydraulic & infrastructure]. *Corrosion Engineering Science and Technology*, 2010, vol.45, no.1, pp. 34-41.
4. Andreyeva D.D., Fakhrutdinov R.Z. *Korrozionno-opasnaya mikroflora neftnyanikh mestorozhdeniy* [Corrosion-hazardous microflora of oil fields]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2013, vol.16, no.10, pp.237-242.
5. Stoytcheva M., Valdez B., Zlatev R., Schorr M., Carrillo M., Velkova Z. [Microbially Induced Corrosion in The Mineral Processing Industry]. *Advanced Materials & Research*, 2010, vol.95, pp.73-76.
6. Sikachina A.A., Beloglazov S.M., Yagunova L.K. [The complexones in mission of inhibiting of microbiological corrosion with desulfovibrio desulfuricans. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya*]. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*, 2017, vol.7, no.2, pp.60-74.
7. Polovnyak V. K., Timofeyeva I.V. *Zashchitnoye deystviye azot-, fosforsoderzhashchikh ingibitorov korrozii stali i ikh promyshlennyye ispytaniya v usloviyakh nefte dobychi i neftepererabotki* [Protective effect of nitrogen- and phosphorus-containing steel corrosion inhibitors and their industrial tests in oil production and oil refining conditions]. *Praktika protivokorroziionnoy zashchity* [Practice of anti-corrosion protection], 2006, no.3, pp.44-48.
8. Al-Amiery A.A., Kadhum A.A.H., Alobaidy A.H.M., Mohamad A.B., Hoon P.S. [Novel Corrosion Inhibitor for Mild Steel in HCl]. *Materials*, 2014, vol.7, pp.662-672.
9. Avdeev Y.G., Kuznetsov Y.I. [Physicochemical Aspects Of Inhibition Of Acid Corrosion Of Metals By Unsaturated Organic Compounds]. *Russian Chemical Reviews*, 2012, vol.81, no.12, pp.1133-1145.
10. Ismailov I.T. *Antikorrozionnyye reagenty kompleksnogo deystviya na osnove soley sul'fatprodukovnykh vysshikh karbonovykh kislot, vydelennykh iz pal'movogo masla* [Anti-corrosion reagents of complex action based on salts of sulfate derivatives of higher carboxylic acids isolated from palm oil]. *Protsessy neftekhimii i neftepererabotki* [Processes of petrochemistry and oil refining], 2015, vol.16, no.3(63), pp.201-218.
11. Ismayilov I.T. [Synthesis and properties of the multifunctional anticorrosive reagents on the basis of sunflower oil and ethanolamines]. *Processes of Petrochemistry and Oil-refining*, 2016, vol.17, no.4, pp.331-345.

С. В. Молодочкина (ст.- исследователь) ¹, Д. В. Лошадкин (к.х.н., доц.) ²,
Е. М. Плисс (д.х.н., проф., дир.) ¹

ИНИЦИИРОВАННОЕ ОКИСЛЕНИЕ АДРЕНАЛИНА

¹ Ярославский государственный университет имени П. Г. Демидова,
институт фундаментальной и прикладной химии

150003, г. Ярославль, ул. Советская, 14; e-mail: pliss@uniyar.ac.ru

² Ярославский государственный технический университет,
кафедра общей и физической химии

150023, г. Ярославль, Московский пр., 88; e-mail: loshadkindv@ystu.ru

S. V. Molodochkina ¹, D. V. Loshadkin ², E. M. Pliss ¹

INITIATED OXIDATION OF ADRENALINE

¹ P.G. Demidov Yaroslavl' State University

14, Sovetskaya Str., 150003, Yaroslavl', Russia; e-mail: pliss@uniyar.ac.ru

² Yaroslavl State Technical University

88, Moskovskiy prospect Str., 150023, Yaroslavl', Russia; e-mail: loshadkindv@ystu.ru

Методом микровольметрии исследовано инициированное окисление адреналина молекулярным кислородом в жидкой фазе при постоянных $[O_2]$ и 323 К. Кинетический анализ механизма (Программа «Кинетика 2012») показал, что радикально-цепное превращение субстрата может идти наряду с хиноидным процессом его автоокисления. На малых глубинах превращения цепной процесс реализуется аналогично окислению большинства органических соединений с квадратичным обрывом цепей. Увеличение глубины процесса приводит к формированию смешанных мицелл.

Ключевые слова: автоокисление; адреналин; кинетический анализ; обрыв цепей; радикально-цепное превращение; смешанные мицеллы; хиноидный процесс.

Работа выполнена в рамках Программы развития ЯрГУ на период 2023–2028 гг., поддержанной субсидией в рамках реализации государственной программы Ярославской области «Научно-техническое развитие Ярославской области» на 2023–2028 годы – грантовой поддержки научной исследовательской работы при финансовой поддержке гранта Ярославской области №4-нп/2023.

The initiated oxidation of adrenaline by molecular oxygen in the liquid phase at constant $[O_2]$ and 323 K was studied using the microvolumetry method. Kinetic analysis of the mechanism (Kinetics 2012 Program) showed that the radical chain transformation of the substrate can go along with the quinoid process of its autooxidation. At shallow transformation depths, the chain process is realized similarly to the oxidation of most organic compounds with quadratic chain termination. Increasing the depth of the process leads to the formation of mixed micelles.

Key words: adrenalin; autoxidation; chain termination; kinetic analysis; mixed micelles; quinoid process; radical chain transformation.

The work was carried out within the framework of the YarSU Development Program for the period 2023–2028, supported by a subsidy within the framework of the implementation of the state program of the Yaroslavl region «Scientific and technical development of the Yaroslavl region» for 2023–2028 – grant support for scientific research work with financial support from a grant from the Yaroslavl region no.4-np/2023.

Большая часть информации об окислении адреналина получена для значительных глубин превращения и относится к гипотетическому брутто-процессу превращения адреналина в адренохром¹⁻⁵. Детальный механизм хиноидного процесса до настоящего времени активно обсуждается в литературе и рассматривается только с позиций их возможного влияния на окислительный стресс⁶⁻¹⁰.

Можно полагать, что наряду с хиноидным превращением адреналин $\{p,m-(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_3\}$ участвует и в различных стадиях классического радикально-цепного окисления субстрата молекулярным кислородом¹¹. Выяснение вероятности реализации этого направления процесса и стало целью настоящей работы.

Материалы и методы исследования

За кинетикой поглощения кислорода при его постоянном давлении (1 атм) окисляющимся адреналином следили при $T = 310 \pm 0.1$ К с помощью высокочувствительного капиллярного микроволюмометра. Скорость инициирования (W_i) определяли методом ингибиторов в анаэробной среде (Аг). В качестве ингибитора использовали нитрокислительный радикал: 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил ($>\text{NO}^\bullet$). За изменением $[>\text{NO}^\bullet]$ следили методом ЭПР (спектрометр CMS 8400).

Детали эксперимента и конструкция установки описана ранее в наших работах¹¹⁻¹⁵.

Скорость изменения кислорода (W_0) рассчитывали из первичных экспериментальных данных по оптимизационной программе «Кинетика 2012»¹⁶.

Результаты и их обсуждение

Радикально-цепное окисление адреналина

Кинетика поглощения кислорода имеет линейный характер, причем с возрастанием pH начальная скорость поглощения O_2 (W_0) увеличивается (рис. 1).

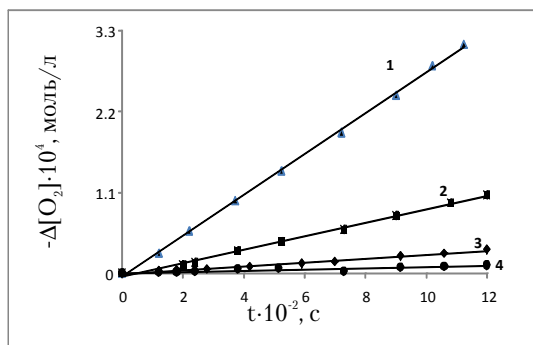


Рис. 1. Кинетика поглощения кислорода при окислении адреналина в фосфатном буфере: $[\text{AAPH}] = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[\text{Adr}]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; pH = 9.0 (1), 8.2 (2), 7.4 (3), 6.0 (4); 310 K

Примечательно, что в начальный период времени скорость пропорциональна $W_i^{0.5}$, т.е. процесс протекает с квадратичным обрывом цепей^{11,16}.

Отметим, что на малых глубинах превращения W_0 линейно зависит от $[\text{Adr}]_0$. При увеличении глубины процесса W_0 возрастает, а в ряде случаев достигает максимального значения, после чего относительно уменьшается или выходит на предел (рис. 2).

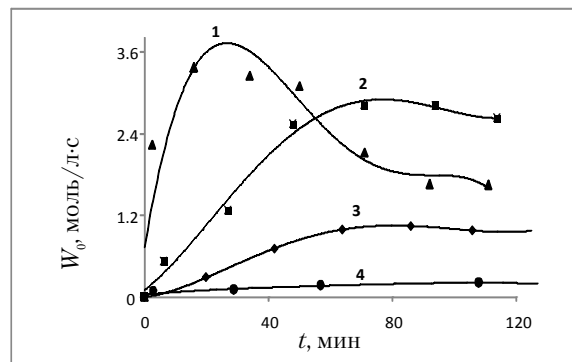


Рис. 2. Зависимость скорости поглощения кислорода от времени при окислении адреналина в фосфатном буфере: $[\text{AAPH}] = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[\text{Adr}]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, pH = 9.0 (1), 8.2 (2), 7.4 (3), 6.0 (4); 310 K

Одной из причин наблюдаемых эффектов является накопление гидропероксидов, которое с увеличением W_i и начальной концентрации субстратов происходит быстрее. Этот процесс приводит к формированию смешанных мицелл. Падение скорости окисления после достижения $W_{0(\text{max})}$ может быть связано с расходом субстрата.

В табл. 1 представлены оценки зависимости порядка скорости окисления (n_i) по скорости инициирования (W_i) для различных временных промежутков.

Таблица 1

Изменение порядка реакции (n_i) по W_i во времени при инициированном окислении адреналина в фосфатном буфере $[\text{Adr}]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, pH = 7.4, 1 атм, 310 K

$W_i \cdot 10^9$ моль/(л·с)	$W_{0(20)} \cdot 10^8$ моль/(л·с)	$W_{0(70)} \cdot 10^8$ моль/(л·с)	$W_{0(100)} \cdot 10^8$ моль/(л·с)	$W_{0(150)} \cdot 10^8$ моль/(л·с)
1.0	0.82	0.81	0.80	0.78
4.0	1.74	1.66	1.62	1.55
$n_i \pm 0.02$	0.54	0.52	0.51	0.50

Цифры в скобках показывают момент времени в минутах, для которого рассчитывалась скорость окисления адреналина.

Можно заключить, что полученные данные (в первом приближении) соответствуют кинетике

радикально-цепного окисления с квадратичным обрывом цепей ^{11–16}, т.е. $W_0 \sim [\text{Adr}]_0 \cdot W_i^{0.5}$. Автоокисление адреналина (при отсутствии радикального инициатора) протекает с высокой скоростью в щелочной среде ($\text{pH} > 9$ ^{9–11}). Аналогичная тенденция наблюдается и в режиме инициированного окисления (рис. 1, 2).

Таким образом, наличие квадратичного обрыва может быть связано с цепным окислением адреналина под действием ААРН и реакциями диспропорционирования $\text{HO}_2^\bullet$ и $\text{RO}_2^\bullet$ ^{9–16}. В та-

ком случае формально-кинетический механизм окисления можно приближенно рассматривать по аналогии с окислением других органических соединений ¹¹. При увеличении глубины превращения возрастает концентрация образующихся гидропероксидов, что в буферном растворе приводит к образованию смешанных мицелл.

Отметим, что в реальном процессе большинство рассматриваемых реакций катализируются ферментами, и это необходимо учитывать при планировании дальнейших исследований.

Литература

1. Казин В.Н., Макарьин В.В., Гузов Е.А., Мошарева В.А., Ковчий К.А. Изучение влияния магнитного поля на компоненты крови человека спектрофотометрическими методами // Журнал прикладной спектроскопии. – 2016. – Т.83, №3. – С.413–418.
2. Гузов Е.А., Казин В.Н., Мошарева В.А., Ковчий К.А., Макарьин В.В. Изучение действия постоянного магнитного поля на компоненты крови методом электрофореза в гелях // Биомедицинская радиоэлектроника. – 2016. – №3. – С.31–35.
3. Казин В.Н., Гузов Е.А., Плисс Е.М., Мошарева В.А., Макарьин В.В., Левшин, Н.Ю., Баранов, А.А. Влияние постоянного магнитного поля на компоненты белковых структур крови человека // Биофизика. – 2017. – Т.62, №5. – С.998–1007.
4. Sirota T.V. Involvement of carbonate/bicarbonate ions in the superoxide-generating reaction of adrenaline autoxidation // Biomed. Chem. – 2015. – V.61. – Pp.115–124.
5. Sirota T.V. Standardization and regulation of the rate of the superoxide-generating adrenaline autoxidation reaction used for evaluation of pro/antioxidant properties of various materials // Biomed. Chem. – 2016. – V.62. – Pp.650–655.
6. Sirota T.V. Effect of the sulfur-containing compounds on the quinoid process of adrenaline autoxidation; potential neuroprotectors // Biomed. Chem. – 2019. – V.65. – Pp.316–322.
7. Сирота Т. В. Цепная реакция автоокисления адреналина – модель хиноидного окисления катехоламинов // Биофизика. – 2020. – Т.65, №4. – С.646–655.
8. Collin F. Chemical Basis of Reactive Oxygen Species Reactivity and Involvement in Neurodegenerative Diseases // Int. J. Mol. Sci. – 2019. – V.20. – Pp.2407–2424.
9. Munoz P., Huenchuguala S., Paris I., Segura-Aguilar J. Dopamine Oxidation and Autophagy // Parkinson's Disease. – 2012. – Pp.1–13.
10. Bielski H., Cabelli D., Arudi R., Ross A.J. Reactivity of HO_2/O_2^- Radicals in Aqueous Solution // Phys. Chem. Ref. Data. – 1985. – V.14. – Pp.1041–1100.
11. Denisov E., Afanas'ev I. Oxidation and Antioxidants in Organic chemistry and Biology. – CRC Press, BocaRaton, 2005. – 992 p.
12. Pliss E.M., Grobov A.M., Kuzaev A.K., Buchachenko A.L. Magnetic field effect on the oxidation of hydrocarbons by molecular oxygen // Mendeleev Commun. – 2017. – V.27, №3. – Pp.246–247.

References

1. Kazin V.N., Makaryin V.V., Guзов E.A., Moshareva V.A., Kovchiiy K.A. [Spectrophotometric study of the effect of a magnetic field on human blood components]. *J. Appl. Spectr.*, 2016, vol.83, no.3, pp.406–411.
2. Guзов E.A., Kazin V.N., Moshareva V.A., Kovchiiy K.A., Makaryin V.V. *Izucheniye deystviya postoyannogo magnitnogo polya na komponenty krovi metodom elektroforeza v gelyakh* [The study of the influence of constant magnetic field on blood components by electrophoresis in gels]. *Biomeditsinskaya radioelektronika* [Biomedical radioelectronics], 2016, no.3, pp.31–35.
3. Kazin V.N., Guзов E.A., Pliss E.M., Moshareva V.A., Makaryin V.V., Levshin N.Y., Baranov A.A. [The Effect of a Constant Magnetic Field on Components of Protein Structures in Human Blood]. *Biophysics*, 2017, vol.62, no.5, pp.821–828.
4. Sirota T.V. [Involvement of carbonate/bicarbonate ions in the superoxide-generating reaction of adrenaline autoxidation]. *Biomed. Chem.*, 2015, vol.61, pp.115–124.
5. Sirota T.V. [Standardization and regulation of the rate of the superoxide-generating adrenaline autoxidation reaction used for evaluation of pro/antioxidant properties of various materials]. *Biomed. Chem.*, 2016, vol.62, pp.650–655.
6. Sirota T.V. [Effect of the sulfur-containing compounds on the quinoid process of adrenaline autoxidation; potential neuroprotectors]. *Biomed. Chem.*, 2019, vol.65, pp.316–322.
7. Sirota T.V. [Chain reaction of adrenaline autoxidation is a model of quinoid oxidation of catecholamines]. *Biophysics*, 2020, vol.65, pp.548–556.
8. Collin F. [Chemical Basis of Reactive Oxygen Species Reactivity and Involvement in Neurodegenerative Diseases]. *Int. J. Mol. Sci.*, 2019, vol.20, pp.2407–2424.
9. Munoz P., Huenchuguala S., Paris I., Segura-Aguilar J. [Dopamine Oxidation and Autophagy]. *Parkinson's Disease*, 2012, pp. 1–13.
10. Bielski H., Cabelli D., Arudi R., Ross A.J. [Reactivity of HO_2/O_2^- Radicals in Aqueous Solution]. *Phys. Chem. Ref. Data*, 1985, vol.14, pp.1041–1100.
11. Denisov E., Afanas'ev I. [Oxidation and Antioxidants in Organic chemistry and Biology]. CRC Press, BocaRaton, 2005, 992 p.
12. Pliss E.M., Grobov A.M., Kuzaev A.K., Buchachenko A.L. [Magnetic field effect on the oxidation of hydrocarbons by molecular oxygen], *Mendeleev Commun.*, 2017, vol.27, no.3, pp. 246–247.

13. Pliss E.M., Grobov A.M., Kuzaev A.K., Buchachenko A.L. Magnetic field as a means to identify initiating reaction in oxidation of organic substances by molecular oxygen // *Mendeleev Commun.*– 2020.– V.30, №4.– Pp.433-435.
14. Pliss E.M., Grobov A.M., Kuzaev A.K., Buchachenko A.L. Magnetic field effects on the initiation of chain oxidation // *Mendeleev Commun.*– 2021.–V.31, №3.– Pp.341-342.
15. Pliss E., Soloviev M. Magnetic Field Effect on the Oxidation of Unsaturated Compounds by Molecular Oxygen // *Magnetochemistry.*– 2022.– V.8, №4.
16. Pliss E. M., Sokolov A. V., Loshadkin D. V., Popov S.V. Certificate of state registration of computer programs no. 2021665836 «Kinetics 2012 – a program for calculating the kinetic parameters of chemical and biological processes», version 2.0 // Official Bulletin of the Federal Service for Intellectual Property Computer Programs. Database. Topologies of integrated circuits.» 2021.» №10.
13. Pliss E.M., Grobov A.M., Kuzaev A.K., Buchachenko A.L. [Magnetic field as a means to identify initiating reaction in oxidation of organic substances by molecular oxygen]. *Mendeleev Commun.*, 2020, vol.30, no.4, pp.433-435.
14. Pliss E.M., Grobov A.M., Kuzaev A.K., Buchachenko A.L. [Magnetic field effects on the initiation of chain oxidation]. *Mendeleev Commun.*, 2021, vol.31, no.3, pp.341-342.
15. Pliss E.M., Soloviev M.E. [Magnetic Field Effect on the Oxidation of Unsaturated Compounds by Molecular Oxygen]. *Magnetochemistry*, 2022, vol.8, no.4.
16. Pliss E. M., Sokolov A. V., Loshadkin D. V., Popov S.V. [Certificate of state registration of computer programs no.2021665836 «Kinetics 2012 – a program for calculating the kinetic parameters of chemical and biological processes», version 2.0]. Official Bulletin of the Federal Service for Intellectual Property Computer Programs. Database. Topologies of integrated circuits, no.10, 2021 .

А. К. Кузаев (инж.), Е. М. Плисс (д.х.н., проф., дир.)

МАГНИТНЫЙ ЭФФЕКТ В ОКИСЛЕНИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

Ярославский государственный университет имени П. Г. Демидова,
институт фундаментальной и прикладной химии
150003, г. Ярославль, ул. Советская, 14; e-mail: pliss@uniyar.ac.ru

A. K. Kuzaev, E. M. Pliss

MAGNETIC EFFECT IN THE OXIDATION OF UNSATURATED COMPOUNDS BY MOLECULAR OXYGEN

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

Проведен теоретический анализ последних литературных данных о влиянии стационарного магнитного поля на детальный механизм радикально-цепного окисления непредельных соединений. Отмечено, что магнито-селективными являются стадии зарождения (инициирования), продолжения по реакции присоединения кислорода к алкильным радикалам и обрыва цепей. Влияние магнитного поля на отдельные стадии цепного окисления связано с эволюцией радикальных пар. Эффект может быть обусловлен кинетическими особенностями детального механизма цепного процесса. Ответ на этот вопрос следует искать в сочетании теоретического анализа с экспериментальным изучением элементарных реакций.

Ключевые слова: кинетический и квантово-химический анализ; магнитный эффект; эволюция радикальных пар.

Работа выполнена в рамках Программы развития ЯрГУ на период 2023–2028 гг., поддержанной субсидией в рамках реализации государственной программы Ярославской области «Научно-техническое развитие Ярославской области» на 2023–2028 годы – грантовой поддержки научной исследовательской работы при финансовой поддержке гранта Ярославской области №4-нп/2023.

A theoretical analysis of the latest literature data on the influence of a stationary magnetic field on the detailed mechanism of radical-chain oxidation of unsaturated compounds has been carried out. It is noted that the stages of nucleation (initiation), continuation of the reaction of addition of oxygen to alkyl radicals and chain termination are magnetically selective. The influence of the magnetic field on individual stages of chain oxidation is associated with the evolution of radical vapor. The effect may be due to the kinetic features of the detailed mechanism of the chain process. The answer to this question should be sought in a combination of theoretical analysis with experimental study of elementary reactions.

Key words: evolution of radical pairs; kinetic and quantum chemical analysis; magnetic effect.

The work was carried out within the framework of the YarSU Development Program for the period 2023–2028, supported by a subsidy within the framework of the implementation of the state program of the Yaroslavl region «Scientific and technical development of the Yaroslavl region» for 2023–2028 – grant support for scientific research work with financial support from a grant from the Yaroslavl region no.4-np/2023.

Теоретический анализ влияния стационарного магнитного поля (MF) на детальный механизм радикально-цепного окисления органических соединений и полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что магнито-селективными являются стадии зарождения (инициирования), продолжения по реакции присоединения кислорода к алкильным радикалам и обрыва цепей ¹⁻⁵.

Удобной моделью в таких исследованиях являются непредельные соединения разных классов, механизм окисления которых описывается известной кинетической схемой ^{1 6-9}.

При умеренных температурах (≤ 100 °C) и $[O_2] \leq 0.3$ mM на малых глубинах превращения ($\leq 1\%$) реакции (3) и (4) можно исключить, и скорость окисления (W) подчиняется известному уравнению ¹⁰⁻¹²:

$$-d[O_2]/dt = W = k_2 \cdot (2k_5)^{-0.5} \cdot [RH] \cdot W_i^{0.5},$$

где W_i – скорость инициирования цепей введенным инициатором.

Получение кинетической информации о влиянии магнитного поля на каждую отдельную стадию экспериментально затруднено, поскольку речь идет о многостадийном радикально-цепном процессе. Поэтому для нахождения магнитного эффекта (MFE) используется методология исследования детального механизма цепных реакций окисления (подробное изложение можно найти в ¹³⁻¹⁷, и комплекс экспериментальных и теоретических методов, включая квантовые расчеты и кинетическое

компьютерное моделирование ¹⁸⁻²². Они показывают, что MFE сортирует маршруты окисления, стимулируя триплет-синглетную спиновую конверсию. Вопрос о том, происходят ли синглет-триплетные переходы в процессе распада инициатора, а, соответственно, будет ли оказывать влияние внешнее магнитное поле на вероятность распада не является очевидным. Триплет-синглетные переходы наблюдаются при фотоинициированном распаде инициаторов ²¹, при этом внешнее магнитное поле может оказывать существенного влияния. То есть время жизни триплетных радикальных пар достаточно для интеркомбинационного перехода. Но синглетная радикальная пара должна рекомбинировать быстро. Однако анализ продуктов распада азо-инициаторов позволяет сделать предположение, что такие переходы все-таки имеют место. В частности, при термоинициированном распаде все геминальные радикальные пары в отсутствие интеркомбинационных переходов должны быть синглетными, однако выход продуктов рекомбинации геминальных радикальных пар выглядит заниженным, учитывая существенный клеточный эффект ²³. С одной стороны, одинаковая структура радикалов в продуктах распада AIBN, следствием которой является равенство их g -факторов в основном колебательном состоянии, должна приводить к отсутствию влияния МП на вероятность конверсии по Δg -механизму. Но с другой стороны при распаде по концертному механизму по двум связям, между которыми находится молекула азота, как для синглетной радикальной пары корреляция между образующимися радикалами будет ослаблена, так что они могут находиться на различных колеба-

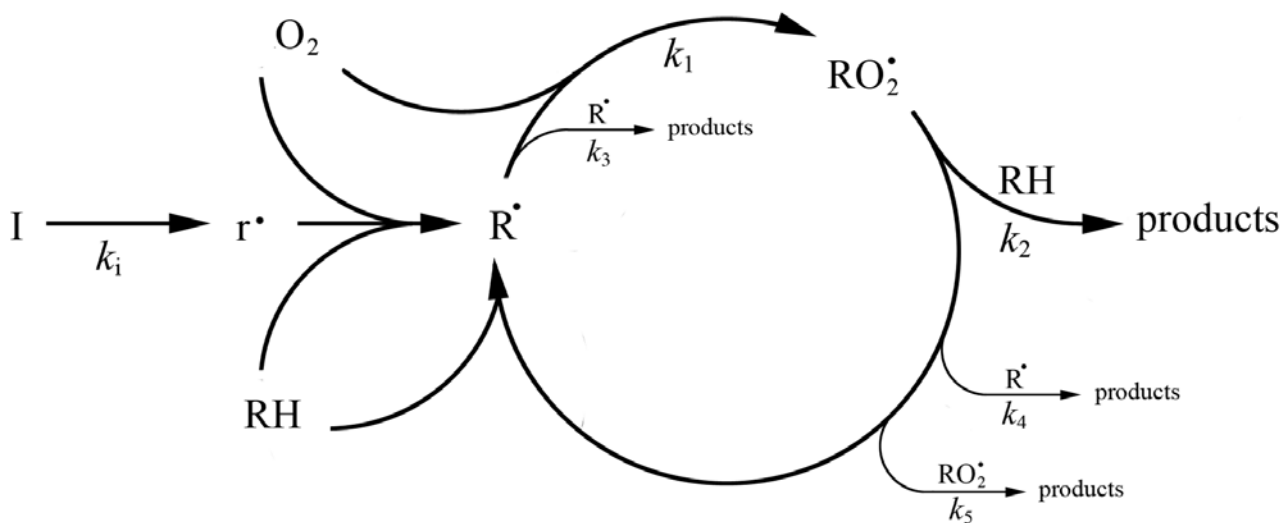
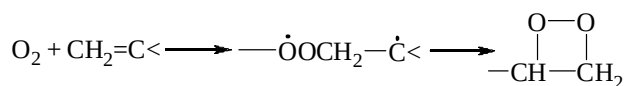


Схема 1. I – инициатор, RH – непредельное соединение или его насыщенный аналог

тельных уровнях. В этом случае их g - и A -тензоры будут различаться, что будет способствовать интеркомбинационным переходам. Для того, чтобы оценить данный эффект были вычислены g - и A -тензоры радикалов $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})$ синглетной и триплетной молекул AIBN в минимуме энергии и после 1000 фс молекулярно-динамического моделирования, когда корреляция между ними практически отсутствует и их конфигурации с большой вероятностью отвечают разным колебательным уровням. Проведенный расчет свидетельствует о возможном влиянии внешнего постоянного МП на кинетику выхода радикалов в объем при термическом распаде AIBN, что в свою очередь должно приводить к росту скорости инициирования окисления, что соответствует наблюдаемым экспериментальным данным^{14–17}.

Рассмотрим реакцию присоединения кислорода к двойной связи на примере стирола. Здесь также, как и в предыдущем случае, механизм МЭ реализуется через влияние магнитного поля на вероятность триплет-синглетной конверсии радикальной пары в ходе реакции. В работах^{14, 16} на основании полученных экспериментальных данных показано, что влияние МП определяется механизмом взаимодействия O_2 с π -связью. Реакция протекает через образование триплетного бирадикала, который иницирует цепи окисления: $\text{O}_2 + \text{CH}_2=\text{C}< \rightarrow \text{O}_2 + \text{C}=\text{C} \rightarrow [\bullet\text{OOC}-\text{C}\bullet]< \rightarrow \bullet\text{OCH}_2-\text{C}\bullet<$ по реакциям с O_2 и π -связями. Земановское взаимодействие стимулирует триплет-синглетную конверсию через переход $T-S$ приводит к образованию нерадикальных соединений молекулярных продуктов диоксетана и продуктов его распада):



В предыдущем случае магнитное поле приводит к увеличению переходов $S-T$, то в реакции зарождения имеет место обратная картина: магнитное поле изменяет вероятность $T-S$ переходов. Поскольку устойчивым спиновым состоянием молекулярного кислорода является триплетное, то предреакционный комплекс, включающий молекулы стирола и кислорода, связанные межмолекулярным взаимодействием, также является триплетным. В результате реакции могут возникать первичные радикальные пары, также находящиеся в триплетном состоянии. При присоединении неспаренных электронов радикальных пар к двойным связям олефина начинается цепной процесс окисления. Вместе с тем, в результате триплет-синглетных переходов в радикальных парах могут образовываться молекулярные соединения. Поскольку в данном случае, в отличие от иницирования азоинициатором, синглетные состояния находятся по энергии ниже исходного триплетного, такие процессы будут выводить образующиеся соединения из цепного процесса и знак МЭ будет отрицательным.

Таким образом, влияние магнитного поля на отдельные стадии цепного окисления связано с эволюцией радикальных пар. Обнаруженный эффект может быть обусловлен кинетическими особенностями детального механизма цепного процесса. Ответ на этот вопрос следует искать в сочетании теоретического анализа с экспериментальным изучением элементарных реакций.

Литература

1. Hayashi H. Introduction to Dynamic Spin Chemistry: Magnetic Field Effects on Chemical and Biochemical Reactions. – Singapore: World Scientific Printers (S) Pte Ltd, 2004. – 268 p.
2. Buchachenko L. Magneto-biology and medicine. – New York: Nova Science Publishers, 2014. – 144 p.
3. Kokhan V., Matveeva M., Mukhametov A. Shtemberg A. Risk of defeats in the central nervous system during deep space missions // *Neurosci. Biobehav. Rev.* – 2016. – №71. – Pp.621-632.
4. Binhi V., Prato F. Biological Effects of the Hypomagnetic Field: An Analytical Review of Experiments and Theories // *PLoS One*. – 2017. – №12. – e0179340.
5. Salikhov K., Molin Yu., Sagdeev R., A., Buchachenko A. Spin polarisation and magnetic field effects in radical reaction. – Amsterdam: Elsevier; Budapest: Akademia Klado, 1984. – 419 p.
6. Kazin V., Guzov E., Pliss E., Moshareva V., Makaryin V., Levshin N., Baranov A. The Effect of a Constant Magnetic Field on Components of Protein Structures in Human Blood. // *Biophysics*. – 2017. – №62. – Pp.998-1007.

References

1. Hayashi H. [Introduction to Dynamic Spin Chemistry: Magnetic Field Effects on Chemical and Biochemical Reactions]. Singapore, World Scientific Printers (S) Pte Ltd, 2004, 268 p.
2. Buchachenko L. [Magneto-biology and medicine]. New York, Nova Science Publishers, 2014, 144 p.
3. Kokhan V., Matveeva M., Mukhametov A. Shtemberg A. [Risk of defeats in the central nervous system during deep space missions]. *Neurosci. Biobehav. Rev.*, 2016, no.71, pp.621-632.
4. Binhi V., Prato F. [Biological Effects of the Hypomagnetic Field: An Analytical Review of Experiments and Theories]. *PLoS One*, 2017, no.12, e0179340.
5. Salikhov K., Molin Yu., Sagdeev R., A., Buchachenko A. [Spin polarisation and magnetic field effects in radical reaction]. Amsterdam, Elsevier; Budapest, Akademia Klado, 1984, 419 p.
6. Kazin V., Guzov E., Pliss E., Moshareva V., Makaryin V., Levshin N., Baranov A. [The Effect of a Constant Magnetic Field on Components of Protein Structures in Human Blood]. *Biophysics*, 2017, no.62, pp.998-1007.

7. Zhang B., Tian L. Reactive Oxygen Species: Potential Regulatory Molecules in Response to Hypomagnetic Field Exposure // *Bioelectromagnetics*.– 2020.– V.41.– Pp.573-580.
8. Buchachenko A., Pliss E. Isotope effects of hydrogen and atom tunnelling // *Russian Chemical Reviews*.– 2016.– V.85, №6.– Pp.557-564.
9. Sampson C., Keens R., Kattnig D. On the magnetosensitivity of lipid peroxidation: two- versus three-radical dynamics // *Phys. Chem. Chem. Phys.*– 2019.– V.21.– 13526.
10. Buchachenko A. Experimental testing of molecular dynamic function of pairs by the isotope selectivity of radical recombination // *Russ. Chem. Bull.*– 1995.– V.44.– Pp.1571-1577.
11. Adam B., Sinayskiy I., Petruccione F. An open quantum system approach to the radical pair mechanism // *Sci. Rep.*– 2018.– V.8.– Pp.1-10.
12. Buchachenko A., Bukhvostov A., Ermakov K., Kuznetsov D. A specific role of magnetic isotopes in biological and ecological systems. Physics and biophysics beyond // *Progress Biophys. Mol. Bio.*– 2020.– V.155.– Pp.1-19.
13. Usselman R., Hill I., Singel D., Martino C. Spin Biochemistry Modulates Reactive Oxygen Species (ROS) Production by Radio Frequency Magnetic Fields // *PLoS One*.– 2014.– V.9.– Pp.1-13.
14. Pliss E., Grobov A., Kuzaev A., Buchachenko A. Magnetic field effect on the oxidation of hydrocarbons by molecular oxygen. *Mendeleev Commun.*– 2017.– V.27.– Pp.246-247.
15. Pliss E., Grobov A., Kuzaev A., Buchachenko A.L. Magnetic field effect on the oxidation of organic substances by molecular oxygen // *Journal of Physical Organic Chemistry*.– 2019.– V.32, №4.– P.e3915.
16. Pliss E., Grobov A., Kuzaev A., Buchachenko A. Magnetic field as a means to identify initiating reaction in oxidation of organic substances by molecular oxygen // *Mendeleev Comm.*– 2020.– V.30.– Pp.433-435.
17. Pliss E., Grobov A., Kuzaev A., Buchachenko A. Magnetic field effects on the initiation of chain oxidation // *Mendeleev Commun.*– 2021.– V.31.– Pp.341-342.
18. Fedin M., Purtov P., Bagryanskaya E. Spin relaxation of radicals in low and zero magnetic field // *J. Chem. Phys.*– 2003.– V.118.– Pp.192-201.
19. Gohdo M., Wakasa M., Kitahama Y., Sakaguchi Y. J. Magnetic field effects due to the relaxation mechanism observed for the photo-induced electron transfer reaction of zinc(II) tetraphenylporphyrin and 2-methyl-1,4-naphthoquinone // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*.– 2008.– V.199(2-3).– Pp.130-135.
20. McKenzie I. Spin relaxation of a short-lived radical in zero magnetic field // *Phys. Chem. Chem. Phys.*– 2011.– V.13.– Pp.1168-1173.
21. Denisov E., Afanas'ev I. Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology.– Boca Raton (FL): CRC Press, 2005.– 992 p.
22. Pliss E., Safiulin R., Zlotsky S. Inhibited oxidation of unsaturated compounds. Kinetics, mechanism, correlation of structure with reactionary ability.– Saarbruchen: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012.– 130 p.
23. Denisov E., Denisova T., Pokidova T. Handbook of radicals initiators.– New York: Wiley, 2003.– 886 p.
7. Zhang B., Tian L. [Reactive Oxygen Species: Potential Regulatory Molecules in Response to Hypomagnetic Field Exposure]. *Bioelectromagnetics*, 2020, vol.41, pp.573-580.
8. Buchachenko A., Pliss E. [Isotope effects of hydrogen and atom tunnelling]. *Russian Chemical Reviews*, 2016, vol.85, no.6, pp.557-564.
9. Sampson C., Keens R., Kattnig D. [On the magnetosensitivity of lipid peroxidation: two- versus three-radical dynamics]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, vol.21, 13526.
10. Buchachenko A. [Experimental testing of molecular dynamic function of pairs by the isotope selectivity of radical recombination]. *Russ. Chem. Bull.*, 1995, vol.44, pp.1571-1577.
11. Adam B., Sinayskiy I., Petruccione F. [An open quantum system approach to the radical pair mechanism]. *Sci. Rep.*, 2018, vol.8, pp.1-10.
12. Buchachenko A., Bukhvostov A., Ermakov K., Kuznetsov D. [A specific role of magnetic isotopes in biological and ecological systems. Physics and biophysics beyond]. *Progress Biophys. Mol. Bio.*, 2020, vol.155, pp.1-19.
13. Usselman R., Hill I., Singel D., Martino C. [Spin Biochemistry Modulates Reactive Oxygen Species (ROS) Production by Radio Frequency Magnetic Fields]. *PLoS One*, 2014, vol.9, pp.1-13.
14. Pliss E., Grobov A., Kuzaev A., Buchachenko A. [Magnetic field effect on the oxidation of hydrocarbons by molecular oxygen]. *Mendeleev Commun.*, 2017, vol.27, pp.246-247.
15. Pliss E., Grobov A., Kuzaev A., Buchachenko A.L. [Magnetic field effect on the oxidation of organic substances by molecular oxygen]. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2019, vol.32, is.4, p.e3915.
16. Pliss E., Grobov A., Kuzaev A., Buchachenko A. [Magnetic field as a means to identify initiating reaction in oxidation of organic substances by molecular oxygen]. *Mendeleev Comm.*, 2020, vol.30, pp.433-435.
17. Pliss E., Grobov A., Kuzaev A., Buchachenko A. [Magnetic field effects on the initiation of chain oxidation]. *Mendeleev Commun.*, 2021, vol.31, pp.341-342.
18. Fedin M., Purtov P., Bagryanskaya E. [Spin relaxation of radicals in low and zero magnetic field]. *J. Chem. Phys.*, 2003, vol.118, pp.192-201.
19. Gohdo M., Wakasa M., Kitahama Y., Sakaguchi Y. J. [Magnetic field effects due to the relaxation mechanism observed for the photo-induced electron transfer reaction of zinc(II) tetraphenylporphyrin and 2-methyl-1,4-naphthoquinone]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2008, vol.199(2-3), pp.130-135.
20. McKenzie I. [Spin relaxation of a short-lived radical in zero magnetic field]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, vol.13, pp.1168-1173.
21. Denisov E., Afanas'ev I. [Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology]. Boca Raton (FL), CRC Press, 2005, 992 p.
22. Pliss E., Safiulin R., Zlotsky S. [Inhibited oxidation of unsaturated compounds. Kinetics, mechanism, correlation of structure with reactionary ability]. Saarbruchen, LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012, 130 p.
23. Denisov E., Denisova T., Pokidova T. [Handbook of radicals initiators]. New York, Wiley, 2003, 886 p.

И. А. Джафаров (к.х.н., доц.)

ОСНОВАНИЯ МАННИХА В КАЧЕСТВЕ АНТИОКСИДАНТОВ

Азербайджанский государственный педагогический университет,
кафедра «Органическая химия»

Республика Азербайджан, г. Баку, AZ 1000, ул. У. Гаджибейли, 68; e-mail: office@adpu.com

I. A. Jafarov

MANNICH BASES AS ANTIOXIDANTS

Azerbaijan State Pedagogical University

68, U. Hajibeyli Str, AZ1000, Baku, Republic of Azerbaijan; e-mail: office@adpu.com

Рассмотрены результаты исследований в области применения оснований Манниха в качестве антиоксидантов. Показаны основные типы антиоксидантов, их классификация по происхождению и способности растворяться в воде и липидах. С помощью известных физико-химических методов исследованы антиоксидантные свойства различных представителей оснований Манниха. Представлены основные области использования антиоксидантных свойств оснований Манниха.

Ключевые слова: антиоксиданты; основания Манниха; полифункциональные присадки; реакция аминометилирования; трехкомпонентная реакция.

Антиоксиданты представляют собой вещества, которые ингибируют окисление; они могут нейтрализовать окислительное действие свободных радикалов и других веществ. Они делятся на ферментативные (ферменты, синтезируемые эукариотическими и прокариотическими клетками) и неферментными. К наиболее известным неферментным антиоксидантам относятся: аскорбиновая кислота (витамин С), токоферол (витамин Е), β -каротин (провитамин А) и ликопин. К ним также относят полифенолы: флавины и флавоноиды (часто встречаются в овощах), танины (в какао, кофе, чае), антоцианы (в красных ягодах). По способности растворяться антиоксиданты делятся на растворимые в воде (гидрофильные) и растворимые в липидах (липофильные). Водорастворимые антиоксиданты окисляются в цитозоле клетки и плазме крови, в то время как липидорастворимые антиоксиданты защищают клеточные мембраны от перекисного окисления липидов. Антиоксиданты могут быть синтезированы в организме или

The presented work shows the results of research in the field of synthesis and application of Mannich bases as antioxidants. Shows the main types of antioxidants, their classification by origin and ability to dissolve in water and lipids. Using well-known physicochemical methods, the antioxidant properties of various representatives of Mannich bases were studied. The main areas of application of the antioxidant properties of Mannich bases are presented. In addition, the results of the author's own research are presented.

Key words: aminomethylation reaction; antioxidants; Mannich bases; polyfunctional additives; three-component reaction.

синтетически получены. В этой связи синтез новых антиоксидантных соединений, поиск и разработка новых антиокислительных систем является актуальной задачей для химиков.

В настоящей работе нами показаны результаты исследований в области изучения антиоксидантных свойств различных оснований Манниха. При этом мы базировались на работах, осуществленных исключительно в последнее десятилетие. Так, в работе¹ осуществлен синтез пяти новых оснований Манниха на основе ванилиновой кислоты и оценена их антиоксидантная активность с использованием свободнорадикальных методов DPPH (2,2-дифенил-2-пикрилгидразил) и FRAP. Структуры соединений были подтверждены на основе методов ИК-, ЯМР и масс-спектроскопии. В этом исследовании соединение 5-(пирролидин-1-илметил)ванилиновая кислота показало наилучшую активность поглотителя свободных радикалов, в то время как соединение 2-[(диэтиламино)метил]ванилиновая кислота показало наилучшую активность в качестве восстановителя трехвалентного железа. Показано, что основания

Дата поступления 29.10.23

Манниха усиливают активность поглотителя свободных радикалов, но снижают потенциал восстановления железа исходными соединениями. Эти соединения признаны умеренными антиоксидантными агентами.

Сообщается ², что биологическая важность антиоксидантов повлияла на синтез некоторых родственных куркумину соединений в качестве потенциальных антиоксидантов. Соответственно, путем модифицированных конденсаций Манниха был синтезирован ряд 2,4-диарил-3-азабицикло-[3.3.1]нонан-9-онов с полифенольными и/или полиметоксифенильными группами. Выход был значительно улучшен при использовании $\text{BF}_3 \cdot \text{SiO}_2$ в качестве гетерогенного катализатора в мягких условиях. Стереохимия всех синтезированных соединений была установлена как двойное кресло с экваториальным расположением арильных групп посредством их интерпретации ЯМР и РФА анализа. Синтезированные АВН 8 (аналог куркумина) и АВН 10 (аналог бис-деметоксикуркумина) продемонстрировали эффективный профиль по сравнению с куркумином, α -токоферолом и витамином С химическими методами.

Осуществлен синтез и оценена антиоксидантная и противовоспалительная активность ряда оснований Манниха ³. Их структуры были подтверждены с помощью методов ИК-Фурье, ^1H -ЯМР, ^{13}C -ЯМР и масс-спектропии высокого разрешения. Противовоспалительную и антиоксидантную активность производных тестировали с использованием метода ингибирования денатурации белка и анализа поглощения свободных радикалов 2,2-дифенил-2-пикрилгидразилом. Значения LC_{50} для противовоспалительной активности производных 2,6-диметилморфолина, пирро-

лидина, 1-метилпиперазина и диметиламина составили 10.67, 10.72, 37.75 и 1.93 мкМ соответственно; для (2*E*, 6*E*)-2-[(4-гидрокси-3-метоксифенил)метиленден]-6-(фенилметиленден)циклогексан-1-она, диклофенака натрия и куркумина значения LC_{50} составили 56.29, 1.52 и 8.43 мкМ, соответственно. Значения LC_{50} антиоксидантной активности этих синтезированных соединений составили 229.62, 57.29, 280.43 и 219.22 мкМ соответственно; для производного морфолина, кверцетина и куркумина значения LC_{50} составили 144.22, 27.28 и 26.45 мкМ соответственно. Авторы работы показали, что замена оснований Манниха на (2*E*, 6*E*)-2-[(4-гидрокси-3-метоксифенил)метиленден]-6-(фенилметиленден)циклогексан-1-он повышает его противовоспалительную активность, но снижает антиоксидантную активность. Соединение (2*E*, 6*E*)-2-[(3-[(диметиламино)метил]-4-гидрокси-5-метоксифенил)метиленден]-6-(фенилметиленден)циклогексан-1-он проявляет мощную противовоспалительную активность, сравнимую с диклофенаком натрия и в четыре раза превышающую активность куркумина. Однако необходимы дальнейшие исследования механизма действия и токсичности этого соединения. Синтез оснований Манниха осуществлен по схеме 1.

Исследование ⁴ направлено на синтез пяти новых оснований Манниха производных дегидрозингерона (DHZ) и оценку их противовоспалительной и антиоксидантной активности. Синтез проводили при кипячении DHZ с формальдегидом и вторичными аминами, и структуры синтезированных соединений подтверждали с помощью ИК-Фурье-спектрометрии, ^1H -ЯМР, ^{13}C -ЯМР и HR-МС методов. Оценку противовоспалительной и антиоксидантной активности проводили путем ингибирования индуцированной нагреванием

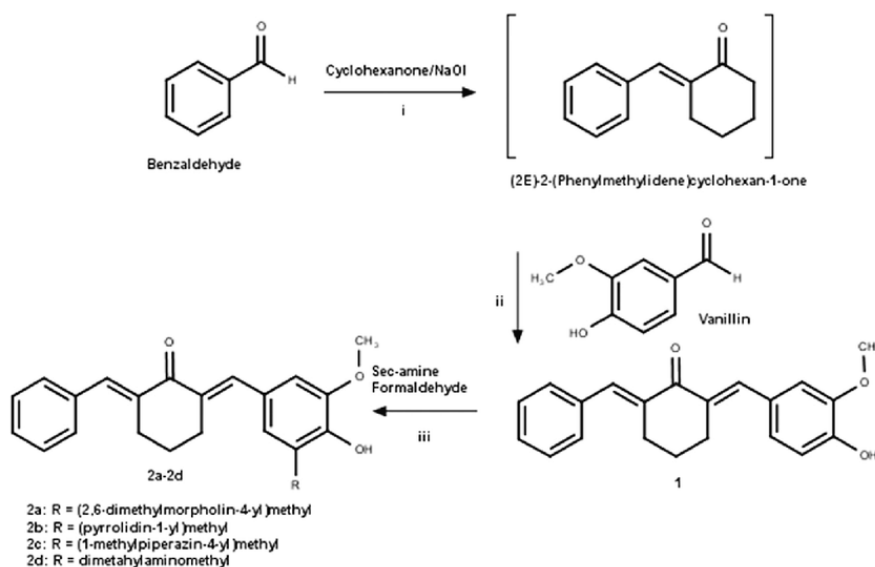
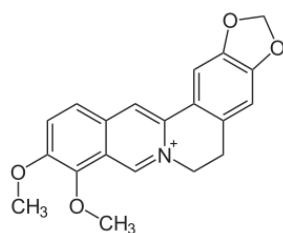


Схема 1. Синтез новых оснований Манниха – производных циклогексанона

денатурации альбумина и свободнорадикального метода DPPH соответственно. Показано, что все синтезированные соединения проявляли противовоспалительную и антиоксидантную активность. Активность была сравнима с активностью диклофенака натрия в качестве стандарта. Большинство производных оснований Манниха соединений DHZ проявляли более высокую антиоксидантную активность, чем DHZ.

Ряд оснований Манниха был синтезирован реакцией β -кетоефира, формальдегида и соответствующих аминов методом конденсации. В результате были получены различные производные 1,4-дигидропиридина с выходом 70%⁵. Структуры охарактеризованы с помощью спектральных данных. Все синтезированные соединения были подвергнуты биологической оценке на антибактериальную, противогрибковую и антиоксидантную активность. Показано, что синтезированные соединения обладают хорошей антиоксидантной активностью.

Сообщается⁶, что берберин представляет собой четвертичную аммониевую соль бензилизохинолиновых алкалоидов, обладающую привлекательными биологическими свойствами. В этой работе была изучена антиоксидантная и цитотоксическая активность новых производных берберина, полученных конденсацией Манниха.



берберин

Осуществлен синтез N-основания Манниха берберина, содержащего замещенные бензотиазольные фрагменты. Новые синтезированные

аналоги были проверены *in vitro* на антиоксидантную эффективность в отношении свободных радикалов 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила (DPPH) и 2,2'-азино-бис(3-этилбензотиазолин-6-сульфоновой кислоты) (ABTS) и *in vitro* цитотоксичность по отношению к клеточным линиям рака шейки матки (HeLa и CaSki), клеточной линии рака яичников (SK-OV-3) и клеточной линии рака почки человека (Caki-2). Цитотоксичность соединений по отношению к нормальным клеточным линиям исследовали с использованием нераковой клеточной линии почки собаки Madin-Darby (MDCK). Показано, что аналоги берберина, несущие метоксифункциональную группу, кислотную функциональность и цианогруппу, продемонстрировали замечательный потенциал удаления радикалов в биоанализах DPPH и ABTS. Мощная цитотоксичность, проявляемая берберином в отношении клеточной линии HeLa, объясняется наличием 2-аминобензотиазольного фрагмента и его 6-хлорконгенера в бербериновом ядре, а также 6-цианогруппы в бензотиазольном ядре. Кольцо показало сильную чувствительность к клеточной линии CaSki, в то время как подвергшиеся воздействию каркасы продемонстрировали пониженную активность в отношении клеточной линии SK-OV-3. Схема получения новых оснований Манниха производных берберина показана на схеме 2.

В работе⁷ основания Манниха привлекли внимание химиков и биологов из-за их реакционной способности в качестве синтетического промежуточного продукта и широкого спектра биологической активности. Основываясь на мощных антиоксидантных, цитотоксических и других биологических свойствах оснований Манниха, существует сильная мотивация для продолжения синтеза новых оснований Манниха, содержащих 2-индолиновое ядро. В этом исследовании 3-(фенацилиден)-1-(пиперидин-1-илметил)индолин-2-он, 3-(2-оксо-2-фенилэтилиден)индолин-2-он и 1,3-

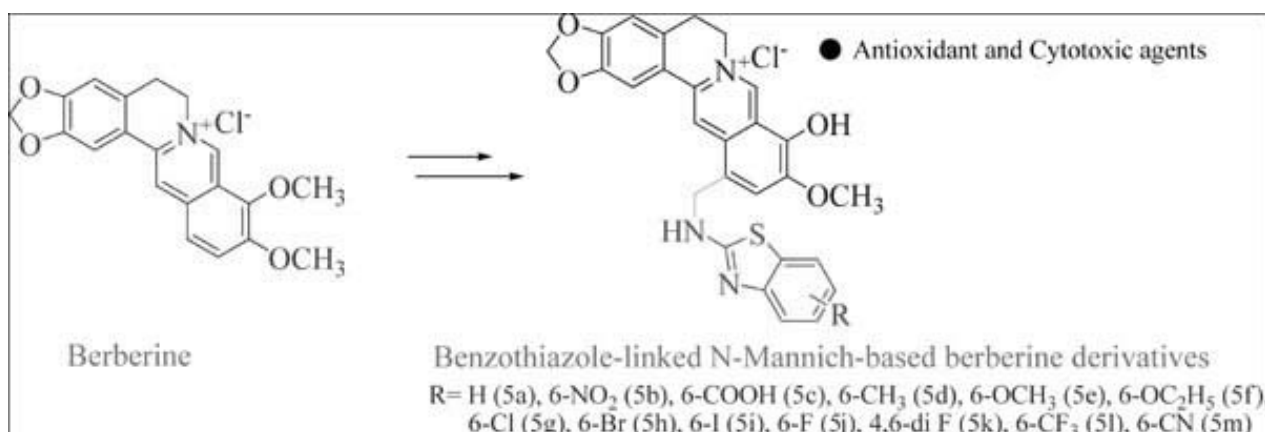


Схема 2. Получение оснований Манниха на основе берберина

ди(2-оксоиндолин-3-илиден)ацетон были синтезированы и использованы в качестве ключевого интермедиата в синтезе новых производных 2-индолинона. Все синтезированные соединения охарактеризованы методами ИК, ^1H , ^{13}C ЯМР, масс-спектрометрии и элементного анализа. Антиоксидантную активность синтезированных соединений тестировали *in vitro* с использованием ABTS и блеомицин-зависимых анализов повреждения ДНК. Синтез новых оснований Манниха осуществлен по схеме 3.

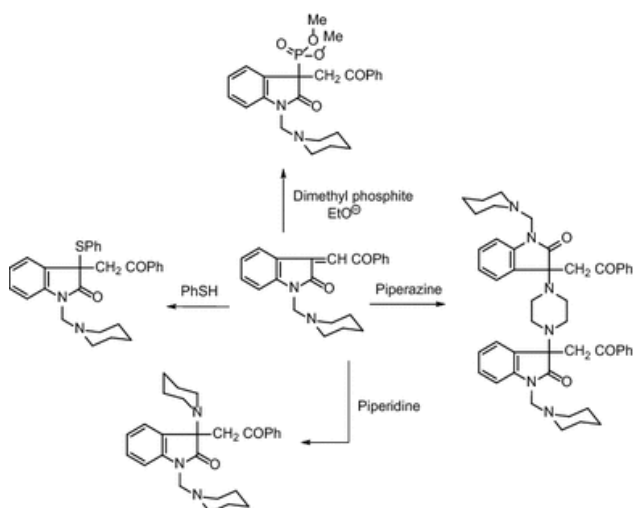


Схема 3. Синтез оснований Манниха, содержащих 2-индолиноновый фрагмент

Ряд моно- и бис-гидрохлоридов оснований Манниха и 3-кето-1,5-бисфосфонатов (схема 4) были получены и охарактеризованы на основе данных их ИК-, ^1H , ^{13}C и ^{31}P ЯМР спектров⁸. Все указанные соединения тестировали на их антиоксидантную активность *in vitro* с помощью 1,1-дифенил-2-пикрилгидразила (DPPH), H_2O_2 , методы гидроксильного радикала и восстановительной способности железа (FRP). Антиоксидантную активность этих соединений анализировали одновременно с их прооксидантной способностью. Отношение прооксидантной к антиоксидантной активности (ProAntidex) представляет собой важный показатель общего потенциала поглощения свободных радикалов синтезированными соединениями. Также оценивали хелатирующие способности ионов железа, кальция и магния. По-

казано, что все протестированные соединения показали значительную антиоксидантную активность и высокий уровень ProAntidex.

В работе⁹ двенадцать новых N-оснований Манниха 5-амино-4-[2-(6-бром-1,3-бензотиазол-2-ил)гидразинилиден]-2,4-дигидро-3Н-пиразол-3-она были синтезированы и проанализированы на основе спектральных исследований (ИК, ^1H -ЯМР и MASS). Эти соединения были проверены на их антиоксидантную активность *in vitro* методами DPPH, ABTS и FRAP и *in vitro* цитотоксическая активность в отношении клеточной линии эмбриональных фибробластов мыши (NIH 3T3) с помощью анализа МТТ. Полученные соединения показали значительные эффекты со значениями EC_{50} 22.45, 22.91, 23.58, 24.15, 25.12, 25.13 и 31.75 мкг/мл соответственно. Значения антиоксидантной активности по методу DPPH составили EC_{50} 23.70, 24.30, 22.83, 22.05, 77.76, 22.49 и 30.97 мкг/мл. Было обнаружено, что синтезированные соединения значительно ингибируют рост мышечных эмбрионов клеточной линии фибробластов (цитотоксическая активность) со значениями LC_{50} в диапазоне 26–10 мкМ.

В работе¹⁰ были синтезированы 3-алкил(арил)-4-(4-этилбензилиденамино)-4,5-дигидро-1Н-1,2,4-триазол-5-оны. Затем полученные основания Шиффа обрабатывали морфолином/N-метилпиперазином/3-метилпиперидином/4-пиперидинкарбоксамидом в присутствии формальдегида по реакции Манниха с получением новых соответствующих оснований Манниха. Структурные анализы двадцати четырех синтезированных новых соединений были охарактеризованы с использованием методов ^1H , ^{13}C -ЯМР, ИК-спектроскопии. Кроме того, противомикробную активность соединений определяли на шести бактериях. Также антиоксидантные способности веществ исследовали тремя различными методами (DPPH, восстанавливающая способность, металлохелатирование). Все синтезированные соединения проявляли металлохелатирующий эффект.

Основание Манниха получали с использованием пентандиамина, *n*-октилфенола и формальдегида в присутствии газообразного азота¹¹. FTIR-спектроскопия использована для доказательства структуры продукта. Поведение основы

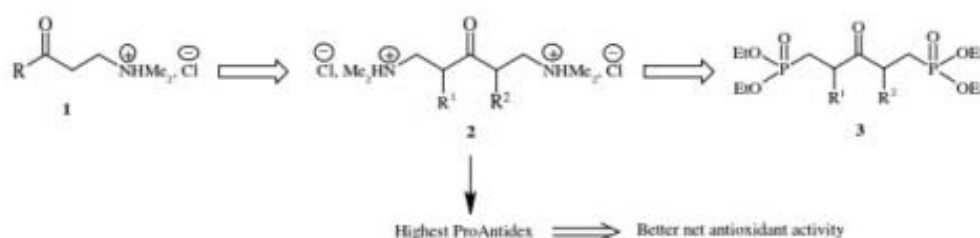


Схема 4. Получение гидрохлоридных оснований Манниха

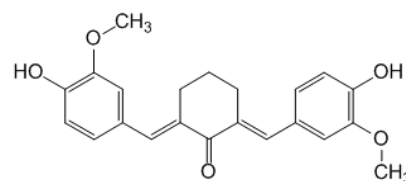
в качестве антиоксиданта для смазочного масла исследовали посредством изменения вязкости, кислотного числа и плотности по сравнению с образцом смазочного масла, не содержащим присадок. 2% продукта добавляли к образцу сырого смазочного масла типа SAE 50, полученному с нефтеперерабатывающего завода Al-Doga. Полученный состав выдерживали в повышенных условиях окисления при 393 К, в присутствии 0.1% перекиси бензоила в качестве свободнорадикального инициатора процесса окисления, окисленные образцы отбирали в период от 4 до 24 ч. Результаты показали, что в процессе окисления значения кислотного числа увеличивались, при этом наблюдалось снижение значений плотности и вязкости для несформулированных образцов по сравнению с образцами, содержащими процент основания Манниха, в которых сохранялись исследуемые параметры без изменения их исходных значений.

Работа¹² была направлена на синтез оснований Манниха производных пиперидина и *n*-хлоранилина и изучение их антиоксидантной и антимикробной активности. Синтезированные соединения охарактеризованы методами ЯМР, ИК- и УФ-В спектроскопии. 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил (DPPH) радикал и методы диффузии в ячейке Агаг использовали для антиоксидантного и антимикробного скрининга соответственно.

Восемь оснований Манниха, а именно N-3-дифенил-3-(пиперидин-1-ил)пропанамид (MB1), 3-((4-хлорфенил)амино)-2-гидрокси-1,2,3-трифенилпропан-1-он (MB2), 2-((3-((4-хлорфенил)амино)-3-фенилпропаноил)окси)бензойная кислота (MB3), 3-(((4-хлорфенил)амино)(фенил)метил)-5, 7-дигидрокси-2-(4-гидроксифенил)хроман-4-он (MB4), 3-((4-хлорфенил)амино)-3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-1-фенилпропан-1-он (MB5), 3-((4-хлорфенил)амино)-N,3-дифенилпропанамид (MB6), бензойный 2-((4-хлорфениламино)метил)бензойный пероксиангидрид (MB7) и 3-(4-хлорфениламино)-1,3-дифенилпропан-1-он (MB8) были проанализированы в этой работе. Антиоксидантный скрининг соединений *in vitro* методом удаления свободных радикалов DPPH показал, что соединения обладают значительной антиоксидантной активностью по сравнению со стандартами витамина С и бутилгидроксианизола (ВНА). MB3 (73.56%, 71.17%), MB4 (78.83%, 75.25%), MB5 (73.06%, 70.58%), MB6 (74.55%, 72.47%) и MB8 (78.73%, 74.65%) показали значительное ингибирование при дозе 1.0 мг/мл и 0.5 мг/мл соответственно. MB1, MB2 и MB3 проявляют сильную противомикробную активность, в то время как MB4–MB8 проявляют умеренную активность в отношении бактериальных и грибковых штаммов по сравнению со стандартами –

гентамицином и тиокконазолом для бактерий и грибов соответственно.

Были синтезированы новые основания ди-Манниха производных цикловалона и оценена их антиоксидантная активность с использованием метода поглотителя свободных радикалов DPPH¹³. Структуры соединений были подтверждены на основании данных ИК-Фурье, ¹H, ¹³C-ЯМР и масс-спектрометрии. Результат антиоксидантной оценки показал, что ди-производное Манниха цикловалона с диэтиламино ((2*E*,6*E*)-2,6-бис(3-[(диэтиламино)метил]-4-гидрокси-5-метоксифенил)метилден)-циклогексан-1-он) проявляло наибольшую антиоксидантную активность с $LC_{50} = 39.0$ мкМ. Исследование взаимосвязи структура-активность показало, что чем выше pK_a основания Манниха, тем выше активность (ниже LC_{50}) соединения.



цикловалон

Три основания Манниха резацетофенона были синтезированы с использованием трех переменных электроотрицательных атомов (X=O/S/NH) мочевины/тиомочевины/гуанидина и проверены на антимикробную активность и скрининг антиоксидантов с помощью DPPH¹⁴. Было обнаружено, что соединение (X=O) проявляет максимальную зону ингибирования в *E.coli* и *S.aureus* и минимальную зону ингибирования в *B.subtilis*, соединение (X=S) демонстрирует максимальную зону ингибирования в *E.coli* в сравнении со стандартным препаратом стрептомицином. В случае соединения (X=NH) активность не обнаружена. Так, коэффициент распределения находится в следующем порядке: X=S: 4.63 > X=O: 4.03 > X=NH: 3.79. Коэффициент распределения X=S составляет 4.63, что больше, чем X=O (4.03) и X=NH (3.79), электроотрицательность S составляет 2.58, что находится между O=3.44 и NH=3.04. Электроотрицательные атомы O и S имеют две неподеленные пары электронов, но электроотрицательность для O: 3.44 > N: 3.04 > S: 2.58, а % ингибирования окисления DPPH наблюдается как NH (45.56) > O (37.76) > S > (36.5). Электроотрицательность N составляет 3.04, поэтому соединение NH (гуанидин) показало максимальное ингибирование 45.46%, электроотрицательность O составляет 3.44, поэтому соединение O (мочевина) показало ингибирование 37.76%, а электроотрицательность S составляет 2.58, поэтому соединение S (тиомочевина) показало 36.5% ингибирования.

ние. Значения $\log P$ соединения NH (гуанидина) составляют 3.79, что является минимальным, но показывает максимальное ингибирование 45.46%. Значение $\log P$ соединения O (мочевины) составляет 4.03, что свидетельствует об ингибировании 37.76%, и значение $\log P$ соединения S (тиомочевины) составляет 4.63, что свидетельствует о ингибировании 36.5%. Кислород и сера имеют две неподеленные пары электронов, поэтому значения % ингибирования находятся в очень узком диапазоне O (37.76), S (36.5), но это небольшое изменение связано с разницей в электроотрицательности: O: 3.44 и S: 2.58.

В работе ¹⁵ осуществлен синтез новых оснований Манниха по схеме 5.

Соединение **2** из этой схемы было синтезировано реакцией CS₂/KOH с соединением **1**. Обработка соединения **2** гидразингидратом давала соединение **3**. Затем соединение **3** превращали в основания Шиффа (**4a-d**) путем обработки несколькими ароматическими альдегидами. Обработкой

триазольных соединений **4a-d**, содержащих основание Шиффа, морфолином получены соединения **5a-d**. Все соединения были протестированы на их антиоксидантную и антимикробную активность. Результаты антиоксидантных испытаний методов удаления радикалов DPPH и восстановления железа/антиоксидантной силы показали хорошую антиоксидантную активность. Триазолтиол (**3**) оказался наиболее активным, и влияние типа заместителя тиофенового кольца на активность было одинаковым как для оснований Шиффа (**4a-d**), так и для оснований Манниха (**5a-d**).

Ряд из 21 производных O- и N-оснований Манниха 3,4-дигидропиримидинов были синтезированы с использованием метода микроволнового облучения с помощью многокомпонентной реакции в две стадии. Все соединения оценивали на их активность по удалению свободных радикалов четырьмя методами ¹⁶. Исследования взаимосвязи структуры и активности показали, что соединения проявляют выраженные антиок-

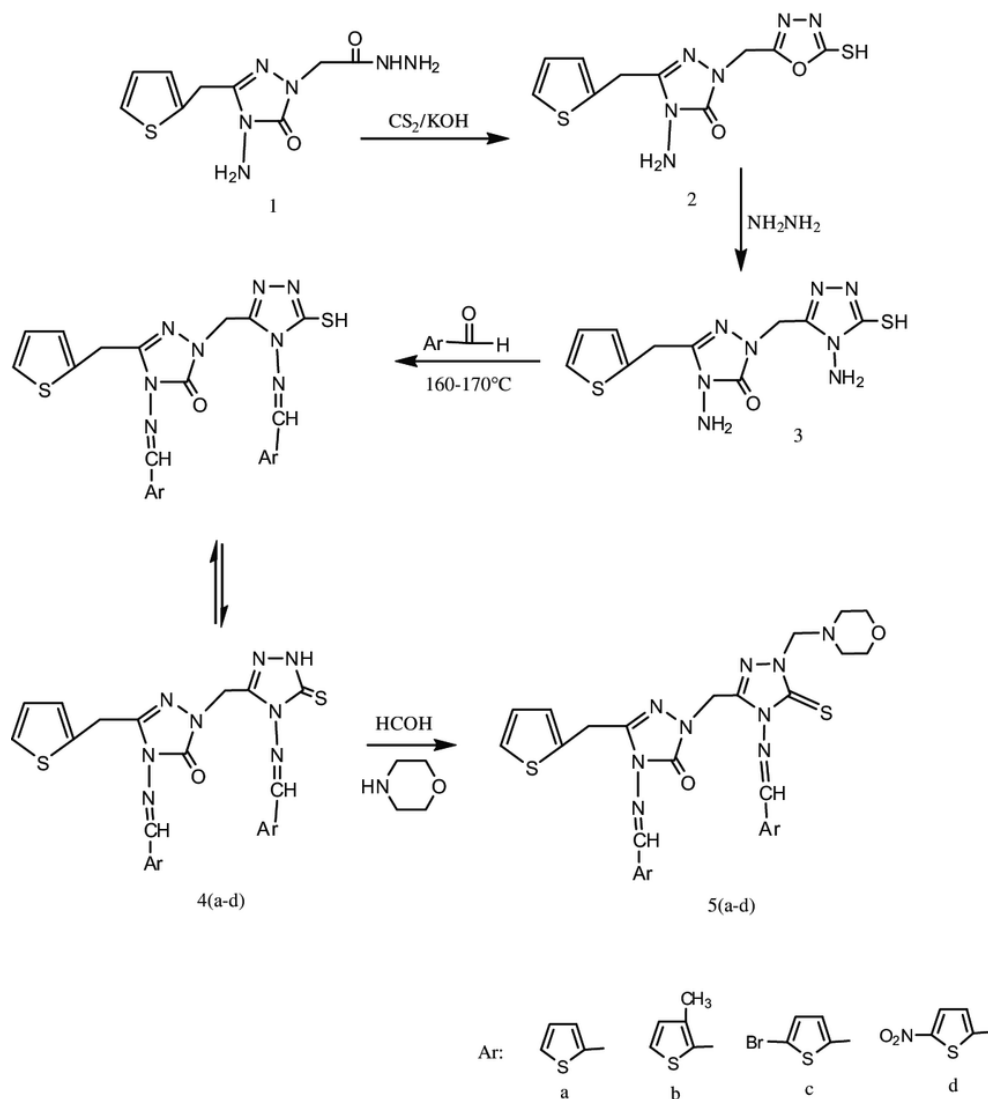


Схема 5. Синтез оснований Манниха на основе триазольных производных

сидантные свойства по сравнению со стандартной аскорбиновой кислотой. Было обнаружено, что среди О- и N-оснований Манниха основания N-Манниха более эффективно удаляют свободные радикалы. Корреляция между структурой и активностью этих соединений с учетом профиля лекарственной способности и других физико-химических параметров показана и подтверждена экспериментально.

Разработан удобный метод синтеза оснований Манниха замещенных производных 5-метил-1,2-дигидро-3Н-пиразол-3-она для их скрининга в качестве антиоксидантов¹⁷. Метод основан на взаимодействии этилацетоацетата с гидразином, а затем путем бензоилирования в основной среде получения 1,2-дигидро-3Н-пиразол-3-она с гетероциклическим кольцом. Дальнейшая конденсация с гидразином дает основание Шиффа в трех положениях которого присутствует свободная кетонная группа. Это основание три-Шиффа было конденсировано с различными кетонными соединениями с образованием оснований Манниха в трех положениях для X=O/S/NH. Антиоксидантный скрининг основан на пятнистой иодной активности синтезированных соединений путем расчета диаметра зоны. Было замечено, что для полученных оснований Манниха производное гуанидина проявляло максимальную антиоксидантную активность. Профиль антиоксидантной активности следующий: Соединение (X=NH) > Соединение (X=S) > Соединение (X=O). Это объясняется за счет электроотрицательности: гетероатомов NH=3.1+2.2=5.3; S=2.4; O=3.5.

Серия асимметричных монокарбонильных аналогов куркумина (АМАС), содержащих морфолиновое основание Манниха ((2*E*, 6*E*)-2-((4-гидрокси-3-[[морфолин-4-ил]-метил]фенил)метилен)-6-(фенилметилен)циклогексан-1-он) синтезирована в работе¹⁸. Все соединения оценивали на антиоксидантную и противовоспалительную активность с использованием 2,2-дифенил-2-пикрилгидразилового (DPPH) метода поглощения свободных радикалов и метода денатурации белка соответственно. Среди испытанных соединений только одно синтезированное соединение показало мощную антиоксидантную активность, сравнимую с цикловалоном. Все АМАС проявляли более низкую противовоспалительную активность, чем цикловалон. Однако два соединения проявляли мощную противовоспалительную активность, почти сравнимую с цикловалоном и стандартным диклофенаком натрия.

Отмечается¹⁹, что реакции 3-алкил(арил)-4-амино-4,5-дигидро-1Н-1,2,4-триазол-5-онов с 3-метокси-4-(2-фурилкарбонилокси)бензальдегидом приводят к образованию 3-алкил(арил)-4-[3-

метокси-4-(2-фурилкарбонилокси)бензилиденамино]-4,5-дигидро-1Н-1,2,4-триазол-5-онов. Более того, были синтезированы их пять N-ацетильных производных. На основе этих соединений были получены новые основания Манниха по реакции аминометилирования с участием морфолина/N-метилпиперазина/пиперидин-4-карбоксиамида/пиперазина в присутствии формальдегида. Полученные тридцать четыре соединения были охарактеризованы по данным ИК, ЯМР и МС-спектроскопии. Кроме того, эти соединения оценивали на их антиоксидантную активность *in vitro*, получены обнадеживающие результаты.

Получены биологически активные основания Манниха с использованием диамидов с β-нафтолом и бензимидазолом²⁰. Синтезированные основания Манниха 1-((1Н-бензо[d]имидазол-1-ил)метил)мочевина (BIUF) и 1-((3-гидроксиафталин-2-ил)метил)тиомочевина (TNTUF) были охарактеризованы УФ-видимой, ИК-Фурье, ЯМР, масс-спектрометрией и элементным анализом и оценивали их противомикробную и антиоксидантную активность. Показано, что все синтезированные соединения показали лучшую активность в отношении протестированных микробных штаммов и значительную антиоксидантную активность. При этом синтезированное основание Манниха BIUF проявляет лучшую противомикробную и антиоксидантную активность, чем TNTUF. Большая активность в BIUF может быть обусловлена наличием двух атомов N в бензимидазольной группе, примыкающей к амидной группе.

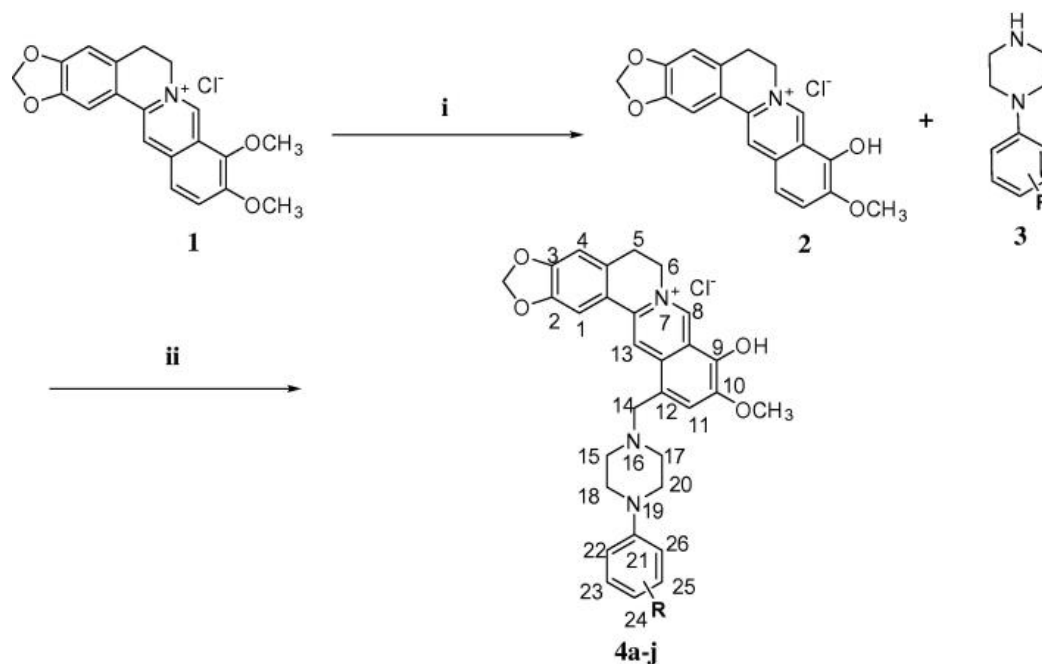
Осуществлен синтез ряда некоторых производных тиазолидиндиона и роданина²¹. Спектральный анализ производных проводили методами ИК и ЯМР ¹H. Синтезированные соединения исследовали на их антиоксидантный потенциал *in vitro*. При этом некоторые синтезированные соединения показали значительную антиоксидантную активность, которая иллюстрирует потребность в свободном NH для антиоксидантной активности и доказала, что незамещенные производные более эффективны. Выявлено, что N-3 незамещенные и ароматические аминзамещенные основания Манниха проявляют лучшую антиоксидантную активность.

Работа²² посвящена синтезу новых оснований Манниха из β-нафтола и габапентина с использованием реакции конденсации Манниха. Основания Манниха 2-[1-((3-гидроксиафталин-2-ил)метил)амино]метил]циклогексил]уксусная кислота (TNGF) и 2-[1-((3-гидроксиафталин-2-ил)-(фенил)метиламино]метил]циклогексил]уксусная кислота (TNGB) охарактеризовали с помощью УФ-видимого, ИК-Фурье, ЯМР, масс-спектрометрии и элементного анализа. Син-

тезированные основания Манниха подвергали антимикробному анализу стандартным микробиологическим методом в отношении патогенов. Антиоксидантную активность анализировали стандартными методами, а аскорбиновую кислоту используют в качестве стандарта. Все синтезированные соединения TNGF и TNGV проявляют значительное ингибирование тестируемых патогенов, а также обладают умеренной антиоксидантной активностью.

В работе ²³ была представлена новая серия оснований Манниха аналогов берберина, связанных с пиперазином, для проверки антиоксидантного и противоракового потенциала полученных соединений. Алкоксигруппа в положении С-9 берберина была преобразована в гидроксильную функциональность для повышения способности конечных каркасов связываться с мишенью действия лекарственного средства в основном за счет гидрофобного эффекта, эффекта конъюгации, тогда как функциональность основания Манниха была введена в положение С-12 берберина. Каркасы были исследованы на их антиоксидантный потенциал по

нейтрализации свободных радикалов в анализах FRAP и DPPH, а также на проверку их способности восстанавливать Fe^{+3} в анализе ABTS. Потенциал удаления радикалов конечных производных оказался превосходным при $LC_{50} < 13$ мкг/мл и < 8 мкг/мл в анализах DPPH и ABTS, соответственно, в то время как некоторые аналоги показали значительную восстановительную способность Fe^{+3} с поглощением около 2 нм в анализе FRAP. Противораковые эффекты соединений проверяли в отношении клеточной линии рака шейки матки HeLa и Caski, адаптируя анализ SRB, в котором аналоги продемонстрировали < 6 мкг/мл LC_{50} и > 30 терапевтических индексов, таким образом проявляя низкие значения цитотоксичности в отношении линии клеток почки собаки Дарби (MDCK). Таким образом, на основании результатов биотестирования можно утверждать, что эти аналоги являются двойными активными агентами, поскольку они являются поглотителями активных форм кислорода и ингибиторами раковых клеток. Получение пиперазинсодержащих бербериновых оснований Манниха показано на схеме 6.



Reagents & conditions: i. 190°C, 20-30 mm Hg 40 min; ii. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, HCHO , 80°C, 24 h

R	4a	4- CH_3
	4b	2- Cl
	4c	3- Cl
	4d	4- Cl
	4e	2- F
	4f	4- F
	4g	4- OCF_3
	4h	4- CF_3
	4i	2- NO_2
	4j	4- NO_2

Схема 6. Синтез берберинсодержащих оснований Манниха

В работе²⁴ восемь новых 1-(морфолин-4-ил-метил)-3-алкил(арил)-4-[4-(диметиламино)бензилиденамино]-4,5-дигидро-1Н-1,2,4-триазол-5-онов получены по реакции 3-алкил(арил)-4-[4-(диметиламино)бензилиденамино]-4,5-дигидро-1Н-1,2,4-триазол-5-онов с формальдегидом и морфолином. Новые синтезированные соединения идентифицированы по данным спектров ИК, ЯМР-спектроскопии. Кроме того, синтезированные соединения были проанализированы на их потенциальную антиоксидантную способность *in vitro* в трех различных тестах. Все соединения продемонстрировали значительную активность в отношении эффекта хелатирования металлов.

Проведена трехкомпонентная реакция Манниха ацетофенона или 4-иодацетофенона с различными замещенными анилинами и бензальдегидом, катализируемая хлорацетатом диэтанолламмония, в мягких условиях²⁵. Основания Манниха, пять из которых являются новыми, были получены с выходами от хороших до превосходных (схема 7). Все соединения были охарактеризованы с помощью элементного анализа, ЯМР и ИК-спектроскопии. Кроме того, авторами впервые представлены подробные экспериментальные и смоделированные спектральные характеристики этих соединений в ультрафиолетовом и видимом диапазонах. Антиоксидантный потенциал синтезированных соединений *in vitro* оценивали с использованием 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил-радикала и термодинамического исследования теории функционала плотности. Показано, что соединения с анизидиновым фрагментом проявляют умеренную антиоксидантную активность.

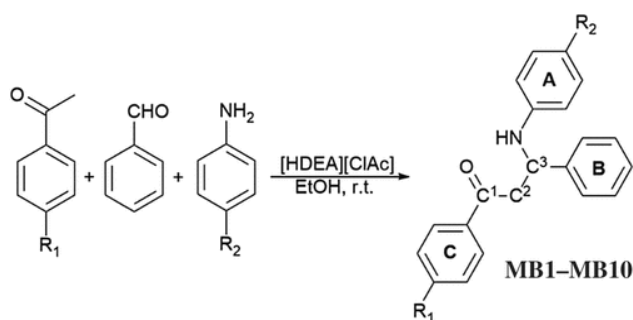


Схема 7. Реакция Манниха с участием ацетофенона

Литература

1. Hayun A., Gavrilă I., Silviana S., Siahaan Kh. Synthesis and antioxidant activity study of new Mannich bases derived from vanillic acid // *Rasayan Journal of Chemistry*. – 2020. – V.13, №1. – Pp.131-138.
2. Park D.H., Venkatesan J., Kim S-K., Ramkumar V. Antioxidant properties of Mannich bases // *Bioorg. Medical Chem. Lett.* – 2012. – V.22, №20. – Pp.6362-6367.

Одними из важных оснований Манниха являются серосодержащие аминотоксипроизводные. В этом направлении особо следует отметить исследования, совместно осуществленные в Азербайджанском государственном педагогическом университете и в лаборатории «Исследование антимикробных свойств и биоповреждений» Института Нефтехимических процессов. В работах^{26, 27} показано, что серосодержащие основания Манниха также находят применение в качестве антиоксидантов. Так, в работе²⁶ осуществлен синтез новых представителей 2-аминотоксипроизводных 1-бензилтиогексана на основе трехкомпонентной конденсации Манниха с участием 1-бензилтиогексан-2-ола, формальдегида и вторичных аминов. Метиленоксиаминопроизводные 1-пропилтиогептана были синтезированы и испытаны в качестве антимикробных присадок к топливам и маслам в работе²⁷. Показана их высокая антибактериальная активность в отношении различных микроорганизмов.

Таким образом, представленный обзор результатов научных исследований в области применения оснований Манниха в качестве антиоксидантов показывает, что продукты, получаемые на основе реакции аминотилирования находят самое широкое применение в различных областях, в том числе и в качестве моно- и полифункциональных присадок, включая антиоксидантные присадки. Исследования в этой области продолжают интенсивно развиваться и количество работ, посвященных этим исследованиям ежегодно возрастает. Синтез новых оснований Манниха с различными функциональными группами, а также поиск новых областей их применения в качестве антиоксидантов, безусловно, вызывают большой практический и теоретический интерес для нефтехимической промышленности, поскольку результаты этих исследований позволяют усовершенствовать основы химии присадок, разработать направления синтеза и применения новых типов антиоксидантных присадок для топлив и масел.

References

1. Hayun A., Gavrilă I., Silviana S., Siahaan Kh. [Synthesis and antioxidant activity study of new Mannich bases derived from vanillic acid]. *Rasayan Journal of Chemistry*, 2020, vol.13, no.1, pp.131-138
2. Park D.H., Venkatesan J., Kim S-K., Ramkumar V. [Antioxidant properties of Mannich bases]. *Bioorg. Medical Chem. Lett.*, 2012, vol.22, no. 20, pp.6362-6367

3. Hayun A., Palanggatan B. Anti-inflammatory and antioxidant activity of synthesized Mannich base derivatives of (2*E*, 6*E*)-2-[(hydroxyl-3-methoxyphenyl)methylidene]-6-(phenylmethylidene)-cyclohexan-1-one // *International Journal of Applied Pharmaceutics*.– 2019.– V.11, №1.– Pp.19448-19452.
4. Arrahman A., Hayun A., Purwati E.M., Yanuar A. Synthesis, Anti-inflammatory, and Antioxidant Activity of Mannich Bases of Dehydrozingerone Derivatives // *Journal of Young Pharmacists*.– 2018.– V.10, №2.– Pp.6-10.
5. Shanmugasundaram P., Muthukumar V. Synthesis, characterization and *in vitro* antioxidant activity of Mannich bases of novel 1, 4-dihydro pyridines // *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*.– 2010.– V.1, №4.– Pp.926-932.
6. Mistry B.M., Shin H-S., Keum Y., Pandurangan M. Synthesis and Evaluation of Antioxidant and Cytotoxicity of the N-Mannich Base of Berberine Bearing Benzothiazole Moieties // *Anticancer Agents Med. Chem.*– 2017.– V.17, №12.– Pp.1652-1660.
7. Afsah E., Fadda A., Hammouda M. Synthesis and antioxidant activity of 2-indolinone bis(Mannich bases) and related compounds // *Monatshefte fur Chemie – Chemical Monthly*.– 2016.– V.147.– Pp.2009-2016.
8. Tarhouni M., Touil S. Evaluation of net antioxidant activity of mono- and bis-Mannich base hydrochlorides and 3-keto-1,5-bisphosphonates from their ProAntidex parameter // *Journal of Molecular Structure*.– 2015.– V.1091, №6.– Pp.152-158.
9. Sivakimar K.K., Rajasekharan A., Buggareddy S. Synthesis, characterization, *in vitro* anti-oxidant and cytotoxic activity of N-Mannich bases of 5-amino-4-[2-(6-bromo-1,3-benzothiazol-2-yl)hydrazinylidene]-2,4-dihydro-3H-pyrazol-3-one // *International Journal of Research in Pharmacy and Chemistry*.– 2012.– V.2, №2.– Pp.327-337.
10. Kotan G. Novel Mannich Base Derivatives: Synthesis, Characterization, Antimicrobial and Antioxidant Activities // *Letters in Organic Chemistry*.– 2021.– V.18, №10.– Pp.830-841.
11. Abdalghani G. Comparative Study Between Traditional and Mannich Base as Lubricant Oil Antioxidants // *Intrnational Journal of Chemical Sciences*.– 2019.– V.17, №1.– Pp.307-311.
12. Oloyede G.K. Synthesis of Piperidine and p-Choloroaniline Mannich bases and Investigation of their Antioxidant and Antimicrobial properties // *American Journal of Drug Delivery and Therapeutics*.– 2020.– V.7, №9.– Pp.31-33.
13. Jatmika C., Maswati E., Sandi S. Synthesis and Free Radical-Scavenging Activities of Di-Mannich Bases of Cyclovalone Derivatives // *Oriental Journal of Chemistry*.– 2017.– V.33, №6.– Pp.2742-2757.
14. Arpit Sh., Raval D., Jatakiya V., Dhrubo Y. Comparison study of Antimicrobial activity with effect of DPPH for Antioxidant study of Synthesized Schiff bases of Mannich bases of Resacetophenone having variable Electronegative Atoms (:O:/S:/:NH) // *International Journal of Drug Development and Research*.– 2012.– V.4, №2.– Pp.205-215.
15. Yasemin U., Deniz S., Fatih C., Zeynep A. Synthesis of new 1,2,4-triazole compounds containing Schiff and Mannich bases (morpholine) with antioxidant and antimicrobial activities // *Journal of Enzym. Inhib. Med. Chem.*– 2016.– V.31, №3.– Pp.89-95.
3. Hayun A., Palanggatan B. [Anti-inflammatory and antioxidant activity of synthesized Mannich base derivatives of (2*E*, 6*E*)-2-[(hydroxyl-3-methoxyphenyl)methylidene]-6-(phenylmethylidene)cyclohexan-1-one]. *International Journal of Applied Pharmaceutics*, 2019, vol.11, no.1, pp.19448-19452.
4. Arrahman A., Hayun A., Purwati E.M., Yanuar A. [Synthesis, Anti-inflammatory, and Antioxidant Activity of Mannich Bases of Dehydrozingerone Derivatives]. *Journal of Young Pharmacists*, 2018, vol.10, no.2, pp.6-10.
5. Shanmugasundaram P., Muthukumar V. [Synthesis, characterization and *in vitro* antioxidant activity of Mannich bases of novel 1, 4-dihydro pyridines]. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 2010, vol.1, no.4, pp.926-932.
6. Mistry B.M., Shin H-S., Keum Y., Pandurangan M. [Synthesis and Evaluation of Antioxidant and Cytotoxicity of the N-Mannich Base of Berberine Bearing Benzothiazole Moieties]. *Anticancer Agents Med. Chem.*, 2017, vol.17, no.12, pp.1652-1660.
7. Afsah E., Fadda A., Hammouda M. [Synthesis and antioxidant activity of 2-indolinone bis(Mannich bases) and related compounds]. *Monatshefte fur Chemie – Chemical Monthly*, 2016, vol.147, pp.2009-2016.
8. Tarhouni M., Touil S. [Evaluation of net antioxidant activity of mono- and bis-Mannich base hydrochlorides and 3-keto-1,5-bisphosphonates from their ProAntidex parameter]. *Journal of Molecular Structure*, 2015, vol.1091, no.6, pp.152-158.
9. Sivakimar K.K., Rajasekharan A., Buggareddy S. [Synthesis, characterization, *in vitro* anti-oxidant and cytotoxic activity of N-Mannich bases of 5-amino-4-[2-(6-bromo-1,3-benzothiazol-2-yl)hydrazinylidene]-2,4-dihydro-3H-pyrazol-3-one]. *International Journal of Research in Pharmacy and Chemistry*, 2012, vol.2, no.2, pp.327-337.
10. Kotan G. [Novel Mannich Base Derivatives: Synthesis, Characterization, Antimicrobial and Antioxidant Activities]. *Letters in Organic Chemistry*, 2021, vol.18, no.10, pp.830-841.
11. Abdalghani G. [Comparative Study Between Traditional and Mannich Base as Lubricant Oil Antioxidants]. *Intrnational Journal of Chemical Sciences*, 2019, vol.17, no.1, pp.307-311.
12. Oloyede G.K. [Synthesis of Piperidine and p-Choloroaniline Mannich bases and Investigation of their Antioxidant and Antimicrobial properties]. *American Journal of Drug Delivery and Therapeutics*, 2020, vol.7, no.9, pp.31-33.
13. Jatmika C., Maswati E., Sandi S. [Synthesis and Free Radical-Scavenging Activities of Di-Mannich Bases of Cyclovalone Derivatives]. *Oriental Journal of Chemistry*, 2017, vol.33, no.6, pp.2742-2757.
14. Arpit Sh., Raval D., Jatakiya V., Dhrubo Y. [Comparison study of Antimicrobial activity with effect of DPPH for Antioxidant study of Synthesized Schiff bases of Mannich bases of Resacetophenone having variable Electronegative Atoms (:O:/S:/:NH)]. *International Journal of Drug Development and Research*, 2012, vol.4, no.2, pp.205-215.
15. Yasemin U., Deniz S., Fatih C., Zeynep A. [Synthesis of new 1,2,4-triazole compounds containing Schiff and Mannich bases (morpholine) with antioxidant and antimicrobial activities]. *Journal of Enzym. Inhib. Med. Chem*, 2016, vol.31, no.3, pp.89-95.

16. Mamidala R., Bhimathati S., Vema A. Structure Activity Relationship, Drug Likeness and Evaluation of Antioxidant Activity of Some Mannich Bases of Dihydropyrimidinones // *Asian Journal of Chemistry*. – 2019. – V.31, №8. – Pp.1767-1773.
17. Urviben P., Ravi Natvarlal, Dhrubo J.S. Structure Activity Relationship Studies of Synthesised Schiff Bases and Mannich Bases of Substituted 5-Methyl-1, 2-Dihydro-3H-Pyrazol-3-One Derivatives Having Variable Electronegative Atoms for Antioxidant // *Research Journal of Sciences and Technology*. – 2011. – V.3, №2. – Pp.99-110.
18. Putri T.N., Bahtiar A., Hayun A. Synthesis, Antioxidant, and Anti-inflammatory Activity of Morpholine Mannich base of AMACs ((2E, 6E)-2-((4-hydroxy-3-[morpholin-4-yl]-methyl)phenyl)methylidene)-6-(phenylmethylidene) cyclohexan-1-one) and Its Analogs // *Journal of Applied Pharmaceutical Science*. – 2018. – V.8, №5. – Pp.20-25.
19. Manap S. Synthesis and in vitro antioxidant and antimicrobial activities of novel 3-alkyl(aryl)-4-[3-methoxy-4-(2-furylcarbonyloxy)-benzylidenamino]-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones, and their N-acetyl, N-Mannich base derivatives // *Journal of the Iranian Chemical Society*. – 2022. – V.19. – Pp.1347-1368.
20. Chakkaravarthi K., Gokula K., Thamburaj S. Tamilvendan D. Synthesize, spectral, antimicrobial and antioxidant studies of diamide mannich base derivatives // *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. – 2014. – V.6, №1. – Pp.492-495.
21. Khare N., Kapoor A. Antioxidant evaluation of 2,4-thiazolidinedione and rhodanine derivatives // *Der Pharmacia Letter*. – 2016. – V.8, №14. – Pp.38-46.
22. Chakkaravarthi K., Krishnan K., Thamburaj S. Synthesize, Spectral, Antimicrobial and Antioxidant Studies of Mannich Bases of β -Naphthol and Gabapentin // *International Journal of Chem. Tech. Research*. – 2014. – V.6, №1. – Pp.432-439.
23. Mistry B., Patel R., Keum Y-S., Kim D-H. Synthesis of N-Mannich bases of berberine linking piperazine moieties revealing anticancer and antioxidant effects // *Saudi Journal Biol. Sci*. – 2017. – V.24, №1. – Pp.36-44.
24. Gursoy K.O., Yuksek H., Manap S., Tokali S.F. Synthesis, characterization and antioxidant activities of novel 1- (morpholine-4-yl-methyl)-3-alkyl(aryl)-4-[4-(dimethylamino)-benzylidenamino]-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones // *Journal of the Turkish Chemical Society – Section A – Chemistry*. – 2016. – V.3, №3. – Pp.105-118.
25. Petrovic V., Simijonovic D., Milovanovic V., Petrovic Z. Acetophenone Mannich bases: study of ionic liquid catalysed synthesis and antioxidative potential of products // *R. Soc. Open. Sci*. – 2018. – V.5, №11. – Pp.181232-181238.
26. Memmedbeyli E.G., Hajiyeva G.E., Ibrahimly S.I. et al. Norbornene containing Mannich bases on the basis of cyclic amines // *PPOR*. – 2017. – V.18, №4. – Pp.331-340.
27. Мамедбейли Э.Г., Джафаров И.А., Кахраманова С.Н. и др. Аминометоксипроизводные 1-(3-метилфенокси)-3-(этилсульфанил)пропана в качестве антимикробных присадок к смазочным маслам // *Нефтехимия*. – 2018. – Т.58, №2. – С.233-238.
16. Mamidala R., Bhimathati S., Vema A. [Structure Activity Relationship, Drug Likeness and Evaluation of Antioxidant Activity of Some Mannich Bases of Dihydropyrimidinones]. *Asian Journal of Chemistry*, 2019, vol.31, no.8, pp.1767-1773.
17. Urviben P., Ravi Natvarlal, Dhrubo J.S. [Structure Activity Relationship Studies of Synthesised Schiff Bases and Mannich Bases of Substituted 5-Methyl-1, 2-Dihydro-3H-Pyrazol-3-One Derivatives Having Variable Electronegative Atoms for Antioxidant]. *Research Journal of Sciences and Technology*, 2011, vol.3, no.2, pp.99-110.
18. Putri T.N., Bahtiar A., Hayun A. [Synthesis, Antioxidant, and Anti-inflammatory Activity of Morpholine Mannich base of AMACs ((2E, 6E)-2-((4-hydroxy-3-[morpholin-4-yl]-methyl)phenyl)methylidene)-6-(phenylmethylidene) cyclohexan-1-one) and Its Analogs]. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 2018, vol.8, no.5, pp.20-25.
19. Manap S. [Synthesis and in vitro antioxidant and antimicrobial activities of novel 3-alkyl(aryl)-4-[3-methoxy-4-(2-furylcarbonyloxy)-benzylidenamino]-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones, and their N-acetyl, N-Mannich base derivatives]. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2022, vol.19, pp.1347-1368.
20. Chakkaravarthi K., Gokula K., Thamburaj S. Tamilvendan D. [Synthesize, spectral, antimicrobial and antioxidant studies of diamide mannich base derivatives]. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 2014, vol.6, no.1, pp.492-495.
21. Khare N., Kapoor A. [Antioxidant evaluation of 2,4-thiazolidinedione and rhodanine derivatives]. *Der Pharmacia Letter*, 2016, vol.8, no.14, pp.38-46.
22. Chakkaravarthi K., Krishnan K., Thamburaj S. [Synthesize, Spectral, Antimicrobial and Antioxidant Studies of Mannich Bases of β -Naphthol and Gabapentin]. *International Journal of Chem. Tech. Research*, 2014, vol.6, no.1, pp.432-439.
23. Mistry B., Patel R., Keum Y-S., Kim D-H. [Synthesis of N-Mannich bases of berberine linking piperazine moieties revealing anticancer and antioxidant effects]. *Saudi Journal Biol. Sci*, 2017, vol.24, no.1, pp.36-44.
24. Gursoy K.O., Yuksek H., Manap S., Tokali S.F. [Synthesis, characterization and antioxidant activities of novel 1- (morpholine-4-yl-methyl)-3-alkyl(aryl)-4-[4-(dimethylamino)-benzylidenamino]-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones]. *Journal of the Turkish Chemical Society – Section A – Chemistry*, 2016, vol.3, no.3, pp.105-118.
25. Petrovic V., Simijonovic D., Milovanovic V., Petrovic Z. [Acetophenone Mannich bases: study of ionic liquid catalysed synthesis and antioxidative potential of products]. *R. Soc. Open. Sci*, 2018, vol.5, no.11, pp.181232-181238.
26. Memmedbeyli E.G., Hajiyeva G.E., Ibrahimly S.I. et al. [Norbornene containing Mannich bases on the basis of cyclic amines]. *PPOR*, 2017, vol.18, no. 4, pp.331-340.
27. Mammadbayli E.H., Jafarov I.A., Qahramanova S.N., Suleymanova E.I. [Aminomethoxy Derivatives Of 1-(3-Methylphenoxy)-3-(Ethylsulfonyl)Propane As Antimicrobial Additives For Lubricating Oils]. *Petroleum Chemistry*, 2018, vol.58, no.3, pp.274-278.

Р. С. Нагиев (соиск.), А. Д. Бадикова (д.т.н., проф., зав. каф.), И. М. Борисов (д.х.н., проф.),
С. Р. Сахибгареев (к.х.н., асс.), М. Р. Султанова (асс.)

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ТЕРМОСТОЙКОСТИ НОНАМОЛИБДОНИКЕЛАТА (IV) АММОНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ СРЕДНИХ ДИСТИЛЛЯТОВ

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

R. S. Nagiev, A. D. Badikova, I. M. Borisov, S. R. Sakhibgareev, M. R. Sultanova

STUDY OF STRUCTURE AND THERMAL RESISTANCE AMMONIUM NONAMOLYBDONICELATE (IV) ON THE SURFACE ALUMINUM OXIDE FOR PREPARING CATALYSTS FOR HYDROTREATING MIDDLE DISTILLATES

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

Для приготовления гетерополисоединения состава $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ были использованы: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (х.ч.), NH_4OH (ч.д.а.), $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (ч.д.а.), вода дистиллированная. Исследована термостойкость нанесенного гетерополисоединения состава $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на поверхности оксида алюминия, а также образцов сравнения – массивного гетерополисоединения состава $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и нанесенного парамolibдата аммония на оксиде алюминия термогравиметрическим анализом в сочетании с дифференциальной сканирующей калориметрией. Термостойкость нанесенного гетерополисоединения и сравнительных образцов была исследована термогравиметрическим методом в сочетании с дифференциальной сканирующей калориметрией. Структура приготовленного гетерополисоединения состава $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ была подтверждена методом рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопией пропускания. Отмечена более высокая степень дисперсности частиц гетерополисоединения состава $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по сравнению с массивным образцом гетерополисоединения, что подтверждалось смещением максимумов и минимумов пиков на кривых термогравиметрического анализа в сочетании с дифференциальной сканирующей калориметрией в области более низких температур. Отмечены перспективы использования гетерополисоединения

The following chemical reagents were used to prepare a heteropoly compound of the composition $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, NH_4OH , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, distilled water. The thermal stability of the applied heteropoly compound of composition $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ on the surface of aluminum oxide, as well as comparison samples of massive heteropoly compound of composition $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and applied ammonium paramolybdate on aluminum oxide, was studied by thermogravimetric analysis in combination with differential scanning calorimetry. The thermal stability of the applied heteropoly compound and comparative samples were studied by thermogravimetric analysis in combination with differential scanning calorimetry. The structure of the prepared heteropoly compound of the composition $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was confirmed by X-ray diffraction analysis and IR transmission spectroscopy. A higher degree of dispersion of the particles of the heteropoly compound of the composition $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ on the surface of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was noted compared with the massive sample of the heteropoly compound, which was confirmed by the displacement of the maxima and minima of peaks on the curves of thermogravimetric analysis in combination with differential scanning calorimetry in the region of lower temperatures. The prospects of

Дата поступления 11.01.24

$(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в направлении приготовления нанесенных катализаторов гидроочистки средних дистиллятов, представляющих собой NiMo-композиции на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с высокой степенью дисперсности частиц активной фазы.

Ключевые слова: гетерополисоединения; ИК-спектроскопия; катализаторы гидроочистки средних дистиллятов; координационные соединения; нонамолибдоникелат (IV) аммония; оксид алюминия; парамолибдат аммония; рентгеноструктурный анализ; соединения никеля (IV); термогравиметрический анализ.

Широкое применение гетерополисоединений (многозарядных полианионов высокой симметрии) в различных областях науки и техники обусловлено их высокой химической активностью, связанной с большими молекулярными массами и высокими значениями величин зарядов анионов^{1,2}. Гетерополисоединения активно применяются в аналитической химии для определения ряда химических элементов; в биохимии для выделения алкалоидов; в нанохимии для приготовления наноструктурированных функциональных материалов; в катализе при приготовлении катализаторов процессов окисления, гидрирования и др.³⁻⁷.

В практике приготовления катализаторов гидроочистки средних дистиллятов (бензиновые и дизельные фракции) применяются гетерополисоединения структуры Кеггина $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$, структуры Андерсона $[\text{XM}_6\text{O}_{24}]^{n-}$ и структуры Доусона $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{n-}$, где обычно М – Мо или W; X – центральный атом-комплексобразователь⁴.

Высокая растворимость гетерополисоединений в водных средах позволяет синтезировать катализаторы гидроочистки средних дистиллятов на различных видах носителей методом пропитки по влагоемкости. Для переработки средних дистиллятов обычно используют катализаторы гидроочистки, нанесенные на гамма оксид алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) с распределением пор в диапазоне 6–18 нм при величине удельной площади поверхности в диапазоне от 180–750 м²/г.

В целях приготовления катализаторов гидроочистки средних дистиллятов для получения современных экологически чистых моторных топлив актуальны исследования фазовых превращений гетерополисоединений после их нанесения на поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Применение гетерополисоединений при приготовлении катализаторов гидроочистки средних дистиллятов при повышенных температурах также определяет актуальность изучения фазовых превращений, происходящих в нанесенных слоях при термических воздействиях. В литературе крайне мало информации в направлении исследований фазовых превращений гетерополисоединений состава $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^{5,6}.

using heteropoly compounds of the composition $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in the direction of preparing deposited hydrotreating catalysts of middle distillates, which are NiMo compositions on the surface of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ with a high degree of dispersion of active phase particles, are noted.

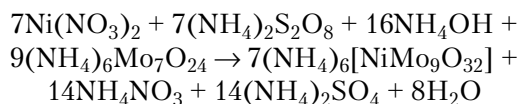
Key words: heteropoly compounds; IR spectroscopy; middle distillate hydrotreating catalysts; coordination compounds; ammonium nonamolybdonickelate (IV); aluminium oxide; ammonium paramolybdate; X-ray diffraction analysis; nickel(IV) compounds; thermogravimetric analysis.

Целью настоящей работы являлось изучение термостойкости на примере гетерополисоединения состава $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ до и после стадии термической обработки для оценки перспектив возможностей приготовления на его основе катализаторов гидроочистки средних дистиллятов.

Экспериментальная часть

Приготовление гетерополисоединений

Гетерополисоединение $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ готовили на основании известной методики⁷. Расчетное количество аммония молибденовокислого 4-х водного растворяли в дистиллированной воде и полученный раствор подогревали до 70 °С. Далее к этому раствору добавляли расчетное количество аммония надсерновокислого (в целях окисления Ni(II) до Ni(IV)) и водного раствора аммиака. Отдельно был приготовлен раствор нитрата никеля, который был добавлен в горячий раствор молибденовокислого аммония. Полученную смесь растворов выдерживали при 60 °С с периодическим перемешиванием в течение 1 ч до полного изменения цвета раствора. Для выделения приготовленного гетерополисоединения из полученного раствора в виде соли аммония использовали метод быстрого фильтрования из горячего раствора с последующим промыванием фильтрата смесью ацетон/дистиллированная вода (1:1), сушкой и перекристаллизацией полученных частиц:



Приготовление нанесенных образцов

Используемый в качестве подложки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обладал следующими показателями пористой структуры: величина площади поверхности по БЭТ – 183 м²/г, объем пор – 0.46 см³/г и средний размер пор – 10.1 нм⁸.

Образцы для исследования получали нанесением на поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ полученного гетеро-

полисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и парамolibдата аммония методом пропитки по влаге-мости с последующей сушкой при достижении $120\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. Второй образец сравнения представлял собой массивное гетерополисоединение, полученное по вышеописанной методике.

Исследование гетерополисоединения и образцов сравнения

Идентификация структуры полученного гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в виде монокристалла, полученного медленным концентрированием водного раствора, была проведена методом рентгеноструктурного анализа при температуре $22\text{ }^\circ\text{C}$ на дифрактометре «StadiVari Pilatus 100K», $\text{CuK}\alpha$ излучение от генератора GeniX3D Cu HF с микрофокусной рентгеновской трубкой и многослойным тонкопленочным эллипсоидальным монохроматором FOX3D HF. Структура была определена прямым методом, реализованным в комплексе программ SHELXS-97. Уточнение позиционных и тепловых параметров неводородных атомов проведено в полноматричном анизотропном приближении. $R1=0.0217$, $wR2=0.0537$, Goodness-of-fit on $F^2=1.301$, коэффициент экстинкции $0.00034(2)$. Атомы водорода не определялись. При уточнении было обнаружено рацемическое дублирование кристалла, что учитывалось при проведении уточнения позиционных и тепловых параметров МНК⁹.

Структура полученного гетерополисоединения была также подтверждена на основании результатов ИК-спектроскопии.

Обсуждение результатов

Методом рентгеноструктурного анализа было установлено, что приготовленное соединение имеет химическую формулу $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Кристалл приготовленного соединения имеет тригональную сингонию с параметрами элементарной ячейки в гексагональной установке: $a = 15.9030(9)\text{ \AA}$, $b = 15.9030(9)\text{ \AA}$, $c = 12.3890(10)\text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$. $P(\text{calc}) = 2.964\text{ г/см}^3$, $Z = 3$. Пространственная группа – $R32$. Приготовленное комплексное соединение относится к классу гетерополисоединений (рис. 1) и изоструктурно ранее расшифрованному соединению аналогичного состава, в котором атом марганца находится вместо никеля¹⁰. Комплекс состоит из центрального слабо искаженного никелевого октаэдра NiO_6 , связанного ребрами и вершинами с девятью молибденовыми октаэдрами MoO_6 . Три молибденовых октаэдра MoO_6 образуют треугольник, расположенный в экваториальной плоскости. Две группы граничных молибденовых

триплета Mo_3O_{13} располагаются выше и ниже образуемого треугольника. Также в состав комплексного соединения входит шесть внешнесферных катионов аммония NH_4^+ .

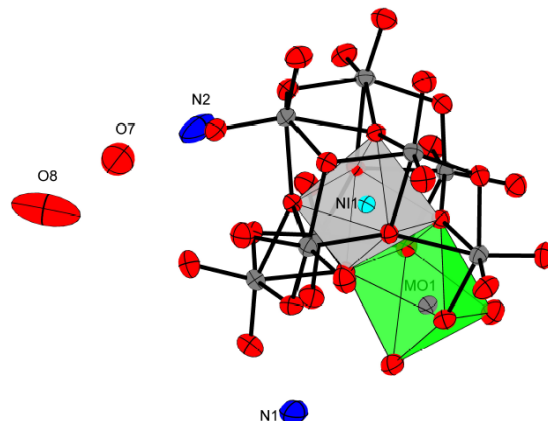
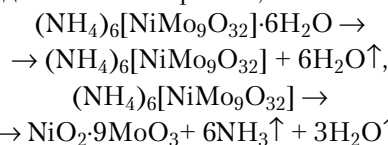


Рис. 1. Пространственная структура молекулы гетерополисоединения состава $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

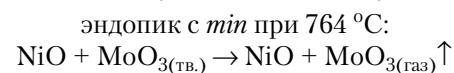
В ИК-спектре раствора приготовленного гетерополисоединения (рис. 2) наблюдали полосы поглощения, описанные в табл. 1.

При ТГ+ДСК исследовании образца гетерополисоединения в процессе нагрева до $800\text{ }^\circ\text{C}$ в инертной атмосфере аргона (рис. 3) зафиксирована потеря массы 20.49% мас. На кривой ТГ+ДСК наблюдали 4 эндотермических пика с максимумами при температурах 101 ; 217 ; 265 и $764\text{ }^\circ\text{C}$ и 3 экзотермических пика при температурах 324 ; 426 и $465\text{ }^\circ\text{C}$. Эндотермические пики с максимумами при 101 ; 217 и $265\text{ }^\circ\text{C}$ соответствовали удалению сначала внешнесферных молекул H_2O , а затем внутрисферных молекул H_2O и NH_3 , что подтверждалось соответствующей потерей массы^{5, 6}. Экзотермические пики при температурах 324 ; 426 и $465\text{ }^\circ\text{C}$ соответствовали удалению молекул O_2 , образующихся, по-видимому, в результате восстановления Ni(IV) в Ni(II) . Последний – наиболее ярко выраженный эндотермический пик при $764\text{ }^\circ\text{C}$ соответствовал удалению молекул MoO_3 , что отражалось в резкой потере массы гетерополисоединения. Следует отметить, что молекулы MoO_3 в структуре рассматриваемого гетерополисоединения начинают удаляться при температурах выше $730\text{ }^\circ\text{C}$ ^{5,6}:

эндопики с *min* при 101 , 217 и $265\text{ }^\circ\text{C}$:



экзопики с *max* при 324 , 426 и $465\text{ }^\circ\text{C}$:
 $2\text{NiO}_2\cdot 9\text{MoO}_3 \rightarrow 2\text{NiO} + 9\text{MoO}_3 + \text{O}_2\uparrow$;



**Отнесение полос в инфракрасном спектре образца приготовленного
гетерополисоединения состава $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в растворе**

Полоса(ы) поглощения, см^{-1}	Вид связи	Тип колебания: δ (деформационное), ν (валентное)	Литература
541, 597 и 736	Mo–O–Mo	δ	[8]
972	Mo=O	ν	[8]
1056 и 1167	Ni–O	ν	[8]
1443	H–N–H	δ	[8]
1667	H–O–H	δ	[8]
3112	N–H	ν	[8]
3292	O–H	ν	[8]
514 и 1250	S=O	ν	[11]
819 и 1361	N=O	ν	[12]

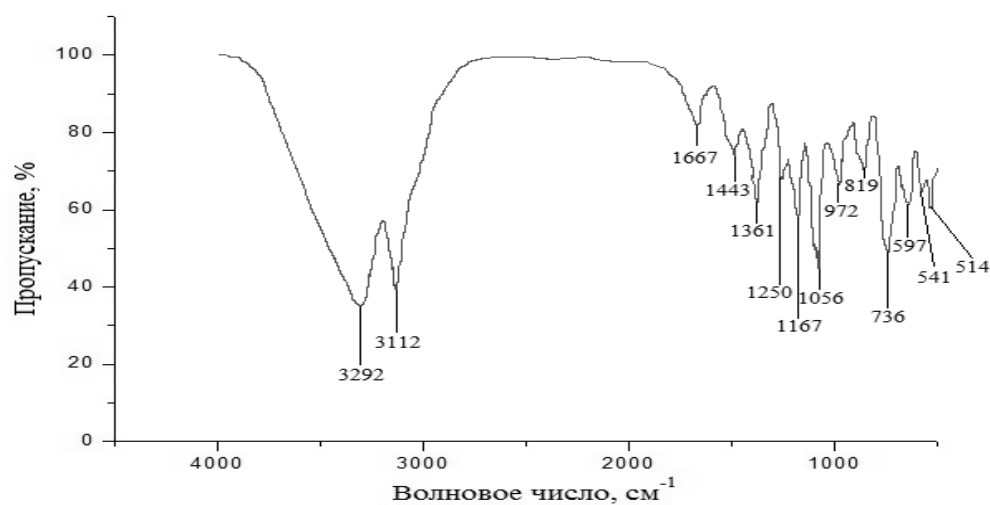


Рис. 2. Инфракрасный спектр образца гетерополисоединения состава $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

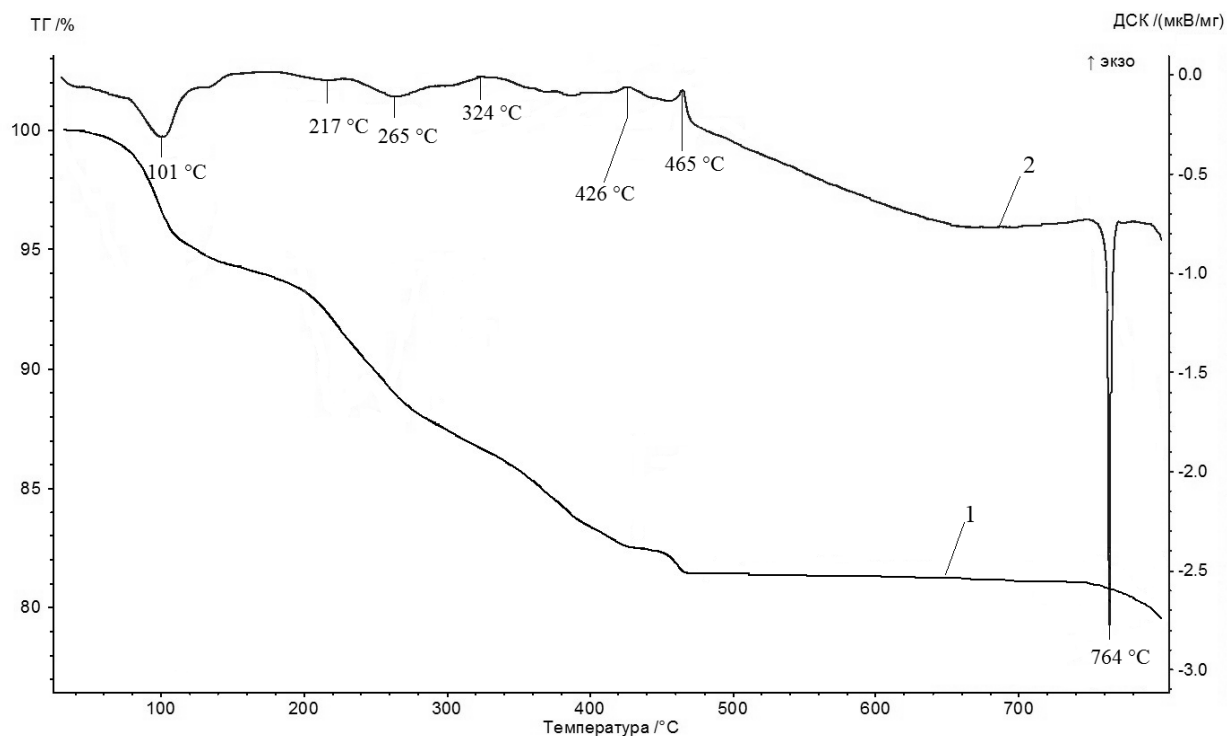
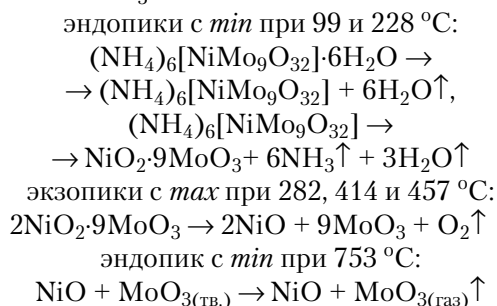


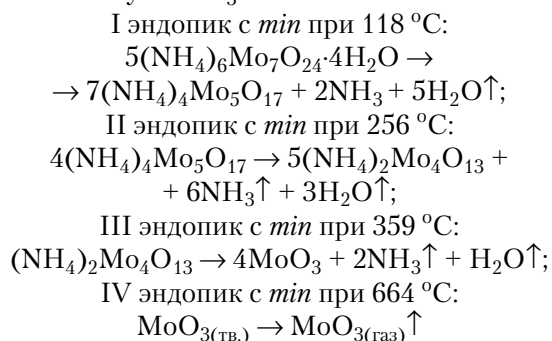
Рис. 3. ТГ+ДСК кривые массивного образца гетерополисоединения состава $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере
Ar: 1 – ТГ кривая; 2 – ДСК кривая

При ТГ+ДСК исследовании образца нанесенного гетерополисоєдинения на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в инертной атмосфере от 25 до 800 °C (рис. 4) потеря массы при температуре 700 °C составила 2.37% мас. Эндотермические пики с максимумами при 99 и 228 °C соответствовали удалению сначала внешнесферных молекул H_2O , а затем внутрисферных молекул H_2O и NH_3 , что было подтверждено результатами масс-спектрометрического анализа отходящих газов ^{5, 6}. Экзотермические пики с максимумами при 282, 414 и 457 °C соответствовали удалению молекул O_2 . Резкая потеря массы при температуре свыше 720 °C ярким выражением *эндо-эффекта* свидетельствовала об удалении MoO_3 ^{5, 6}:



При ТГ+ДСК исследовании образца нанесенного парамolibдата аммония на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в инертной атмосфере от 25 до 700 °C (рис. 5) потеря массы при температуре 700 °C составила 4.46% мас. Были выявлены эндотермические пики

с максимумами при 118, 256, 359 и 664 °C. Первый пик при 118 °C свидетельствовал об удалении молекул H_2O и NH_3 с соответствующим переходом исходного гептамолибдата аммония в пентамолибдат. Второй пик при 256 °C также связан с удалением молекул H_2O и NH_3 и переходом пентамолибдата аммония в тетрамолибдат аммония. Третий пик при 359 °C свидетельствовал о разложении тетрамолибдата аммония до MoO_3 , сопровождавшийся удалением остаточных молекул H_2O и NH_3 . Высокотемпературный эндопик с максимумом при 668 °C свидетельствовал об удалении молекул MoO_3 :



Следует отметить, что пары MoO_3 начинают выделяться из образца приготовленного гетерополисоєдинения в газовую фазу при температуре порядка 700 °C, а для реакции разложения парамolibдата аммония данная температура ниже ~ 530 °C ¹³. Существенная разница в температурах выделения паров MoO_3 на более 100 °C обуслов-

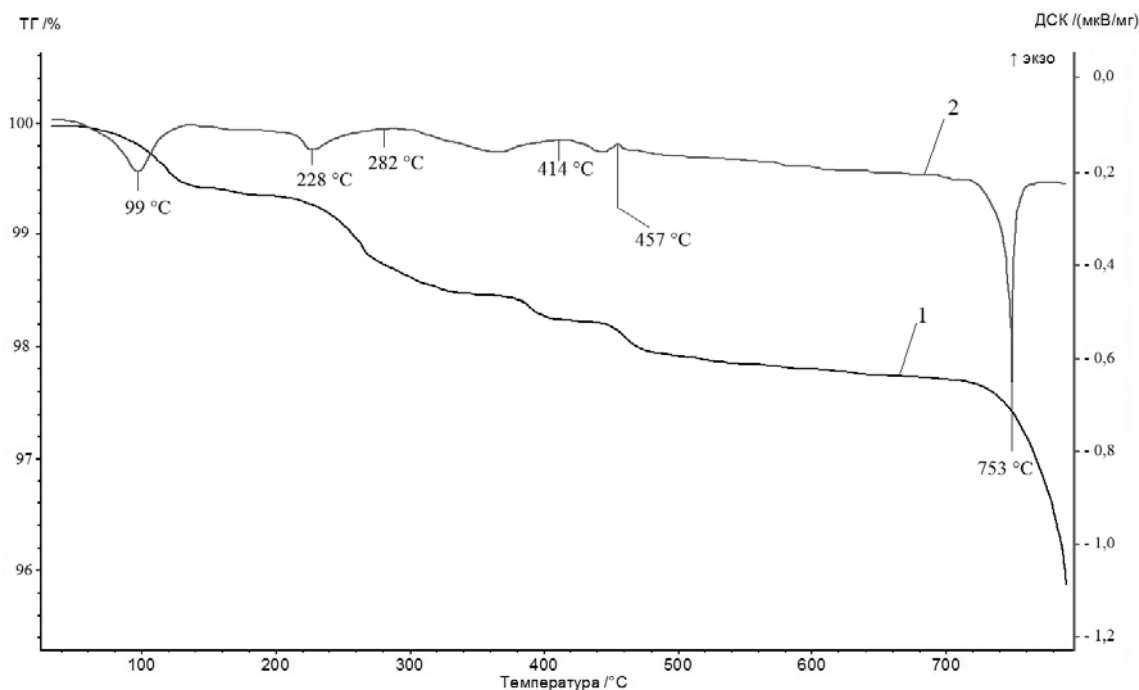


Рис. 4. ТГ+ДСК кривые образца нанесенного гетерополисоєдинения состава $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в атмосфере Ar: 1 – ТГ кривая; 2 – ДСК кривая

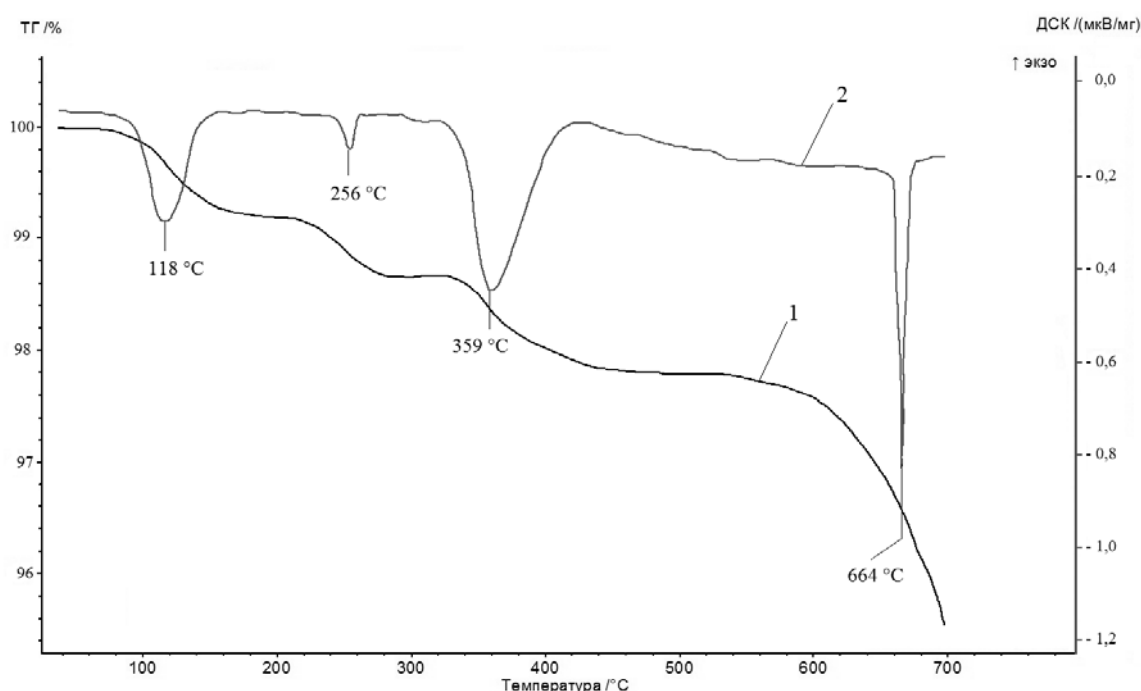


Рис. 5. ТГ+ДСК кривые образца нанесенного парамolibдата аммония на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в атмосфере Ar: 1 – ТГ кривая; 2 – ДСК кривая

лена тем, что 3 триплета молибденовых октаэдров Mo_3O_{13} довольно прочно связаны с центральным катионом Ni, образуя единую структурную единицу $[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]^{6-}$, и для разрушения этих связей требуется дополнительная энергия.

Следует также отметить, что нанесение гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на

поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ может открыть перспективы в направлении приготовления нанесенных катализаторов гидроочистки средних дистиллятов, представляющих собой NiMo-композиции на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с высокой степенью дисперсности частиц активной фазы.

Литература

1. Heravi M., Bamoharram F. Chapter 2 – Heteropoly acids: An overview // In *Advances in Green and Sustainable Chemistry, Heteropolyacids as Highly Efficient and Green Catalysts Applied in Organic Transformations*. – Elsevier, 2022. – Pp.61-140.
2. Rezvani M.A., Miri O.F. Synthesis and characterization of PWMn/NiO/PAN nanosphere composite with superior catalytic activity for oxidative desulfurization of real fuel // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – V.369. – Pp.775-783.
3. Migliorero M.B.C., Palermo V., Romanelli G.P., Vazquez P.G. New niobium heteropolyacid included in a silica/alumina matrix: Application in selective sulfoxidation // *Catalysis Today*. – 2021. – V.372. – Pp.89-97.
4. Liu Y., Wu Y., Su M., Liu W., Li X., Liu F. Developing Brensted-Lewis acids bifunctionalized ionic liquids based heteropolyacid hybrid as high-efficient solid acids in esterification and biomass conversion // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2020. – V.92. – Pp.200-209.
5. Guoyan H., Guotang H., Yuping W. Synthesis and Characterization of Waugh Structure $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // *Journal of Hebei Normal University (Natural Science Edition)*. – 2003. – V.23, №2.

References

1. Heravi M., Bamoharram F. [Chapter 2 – Heteropoly acids: An overview]. In *Advances in Green and Sustainable Chemistry, Heteropolyacids as Highly Efficient and Green Catalysts Applied in Organic Transformations*. Elsevier, 2022, pp.61-140.
2. Rezvani M.A., Miri O.F. [Synthesis and characterization of PWMn/NiO/PAN nanosphere composite with superior catalytic activity for oxidative desulfurization of real fuel]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, vol.369, pp.775-783.
3. Migliorero M.B.C., Palermo V., Romanelli G.P., Vazquez P.G. [New niobium heteropolyacid included in a silica/alumina matrix: Application in selective sulfoxidation]. *Catalysis Today*. 2021. vol.372. pp.89-97.
4. Liu Y., Wu Y., Su M., Liu W., Li X., Liu F. [Developing Brensted-Lewis acids bifunctionalized ionic liquids based heteropolyacid hybrid as high-efficient solid acids in esterification and biomass conversion]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, vol.92, pp.200-209.
5. Guoyan H., Guotang H., Yuping W. [Synthesis and Characterization of Waugh Structure $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]. *Journal of Hebei Normal University (Natural Science Edition)*, 2003, vol.23, no.2.

6. Hua Y., Wei L., Wen-yu Z., Xiao-zhen F., Ning G. Synthesis and Characterization of Waugh Structure $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ // *Journal of Hebei Normal University (Natural Science Edition)*.– 2003.– V.30, №4.
7. Ni E., Uematsu S., Tsukada T., Sonoyama N. Lithium intercalation into polyoxomolybdate $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ as the cathode material of lithium battery // *Solid State Ionics*.– 2016.– V.285.– Pp.83-90.
8. Нагиев Р.С., Водянкина О.В., Мамонтов Г.В., Чернов Е.Б., Виссер Е.Е. Оксидные предшественники катализаторов гидроочистки с бимодальным распределением пор, приготовленные на основе гетерополисоединения состава $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ // *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт*.– 2017.– №12.– С.12-18.
9. Liang J., Liu Y., Zhao J., Li X., Lu Y., Wu M., Liu C. Waugh-Type NiMo Heteropolycompounds as More Effective Precursors of Hydrodesulfurization Catalyst // *Catal Lett.*– 2014.– V.144.– Pp.1735-1744.
10. Waugh J.L.T., Shoemaker D.P., Pauling L. On the Structure of the Heteropoly Anion in Ammonium 9-Molybdomanganate, $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ // *Acta Cryst.*– 1954.– V.7.– Pp.438- 441.
11. Raman Liu Y. Mid-IR, and NIR spectroscopic study of calcium sulfates and mapping gypsum abundances in Columbus crater, Mars // *Planetary and Space Science*.– 2018.– V.153.– Pp.1-25.
12. Zapata F., Garcia-Ruiz C. The discrimination of 72 nitrate, chlorate and perchlorate salts using IR and Raman spectroscopy // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*.– 2017.– V.189.– Pp.535-542.
13. Бедункевич А., Кравчик М., Габриэль-Польрольничак У. и др. Анализ термического разложения $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в аргоне // *J Therm Anal Calorim.*– 2014.– V.116.– Pp.715-726.
6. Hua Y., Wei L., Wen-yu Z., Xiao-zhen F., Ning G. [[Synthesis and Characterization of Waugh Structure $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$]. *Journal of Hebei Normal University (Natural Science Edition)*, 2003, vol.30, no.4.
7. Ni E., Uematsu S., Tsukada T., Sonoyama N. [Lithium intercalation into polyoxomolybdate $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ as the cathode material of lithium battery]. *Solid State Ionics*, 2016, vol.285, pp.83-90.
8. Nagiyev R.S., Vodyankina O.V., Mamontov G.V., Chernov E.B., Visser E.E. *Oksidnyye predshestvenniki katalizatorov gidroochistki s bimodal'nyim raspredeleniye por, prigotovlennyye na osnove geteropolisoyedineniya sostava $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$* [Oxide precursors of hydrotreating catalysts with a bimodal pore distribution, prepared on the basis of a heteropoly-compound of the composition $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$]. *Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tekhnicheskiye dostizheniya i peredovoy opyt* [Oil refining and petrochemistry. Scientific and technical achievements and best practices], 2017, no.12, pp.12-18.
9. Liang J., Liu Y., Zhao J., Li X., Lu Y., Wu M., Liu C. [Waugh-Type NiMo Heteropolycompounds as More Effective Precursors of Hydrodesulfurization Catalyst]. *Catal Lett.*, 2014, vol.144, pp.1735-1744.
10. Waugh J.L.T., Shoemaker D.P., Pauling L. [On the Structure of the Heteropoly Anion in Ammonium 9-Molybdomanganate, $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$]. *Acta Cryst.*, 1954, vol.7, pp.438- 441.
11. Raman Liu Y. [Mid-IR, and NIR spectroscopic study of calcium sulfates and mapping gypsum abundances in Columbus crater, Mars]. *Planetary and Space Science*, 2018, vol.153, pp.1-25.
12. Zapata F., Garcia-Ruiz C. [The discrimination of 72 nitrate, chlorate and perchlorate salts using IR and Raman spectroscopy]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2017, vol.189, pp.535-542.
13. Bedunkevich A., Kravchik M., Gabriel'-Pol'rol'nichak U. *Analiz termicheskogo razlozheniya $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ v argone* [Analysis of the thermal decomposition of $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in argon]. *J Therm Anal Calorim.*, 2014, vol.116, pp.715-726.

А. К. Мазитова (д.х.н., проф., зав.каф.), И. И. Зарипов (асп.), Г. К. Аминова (д.т.н., проф.)

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра «Прикладные и естественно-научные дисциплины»
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: ilnaz.zaripov1996@mail.ru

A. K. Mazitova, I. I. Zaripov, G. K. Aminova

STUDY OF THERMAL-OXIDATING STABILITY OF THE DICARBOXYLIC ACIDS ESTERS

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: ilnaz.zaripov1996@mail.ru

Исследованы сложные эфиры азелаиновой и адипиновой кислот: дибutoксиэтилазелаинат (ДБЭАз) и дифеноксиэтиладипинат (ДФЭА), в качестве наполнителя использована яичная скорлупа. Изучены свойства полученных эфиров для оценки возможности их практического применения в составе ПВХ-композиций, а именно: термостабильность, температуры плавления и кристаллизации. Показано, что наиболее высокой термической устойчивостью отличается дифеноксиэтиладипинат, который менее подвержен термоокислительному разложению. Изучена термоокислительная стабильность дифеноксиэтиладипината в присутствии наполнителя – яичной скорлупы. При введении наполнителя температура плавления и температура кристаллизации материала смещаются в сторону более низких значений по сравнению с неполненным ПВХ, то есть процесс получения композиций становится менее энергоемким. Термоаналитические исследования показали, что разработанный ДФЭА обладает более высокой термостабильностью в сравнении с ДОФ. Температура термического разложения увеличивается при введении порошка яичной скорлупы в матрицу ПВХ.

Ключевые слова: композиция; поливинилхлорид; сложные эфиры дикарбоновых кислот; термоокислительная стабильность; этерификация.

Основная масса производимого поливинилхлорида перерабатывается в виде пластифицированных полимерных композиций, которые широко используются в производстве кабельных пластиков, искусственных кож, полимерных строительных материалов, линолеумов, пленочных и листовых материалов, упаковочных пленок¹⁻⁴.

In this work, esters of azelaic and adipic acids were studied: dibutoxyethyl azelinate (DBEAz) and diphenoxyethyl adipate (DPEA), eggshell was used as a filler. The properties of the obtained esters were studied to assess the possibility of their practical application in the composition of PVC compositions, namely: thermal stability, melting and crystallization temperatures. It has been shown that diphenoxyethyl adipate, which is less susceptible to thermal oxidative decomposition, has the highest thermal stability. The thermal-oxidative stability of diphenoxyethyl adipate in the presence of a filler, eggshell, was also studied. The introduction of a filler leads to the fact that the melting and crystallization temperature of the material shifts towards lower values compared to unfilled PVC, that is, the process of obtaining compositions becomes less energy intensive. Thermal analytical studies have shown that the developed DPEA has higher thermal stability compared to DOP. The thermal decomposition temperature increases when eggshell powder is introduced into the PVC matrix.

Key words: composition; dicarboxylic acid esters; esterification; polyvinyl chloride; thermo-oxidative stability.

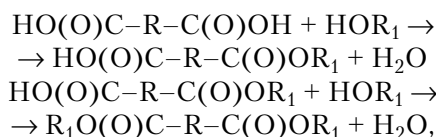
Современные условия эксплуатации ПВХ-материалов приводят к тому, что требования к физико-механическим эксплуатационным свойствам повышаются. Одним из основных требований к материалам из ПВХ является высокая термоокислительная стабильность, которую можно увеличить за счет изменения природы пластификатора и использования различных наполнителей⁵⁻¹⁰.

Дата поступления 20.12.23

Материалы и методы исследования

Нами исследованы диэфиры дикарбоновых кислот дибуксоксиэтилазелаинат (ДБЭАз) и дифеноксоксиэтиладипинат (ДФЭА), в качестве наполнителя использована яичная скорлупа.

Симметричные эфиры азелаиновой и адипиновой кислот и оксиэтилированных фенола и бутанола были получены в две стадии (схема 1).



где $\text{R} = -(\text{CH}_2)_4-, -(\text{CH}_2)_7-;$

$\text{R}_1 = \text{C}_4\text{H}_9\text{OC}_2\text{H}_4-, \text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4-$

Схема 1

Полученные симметричные эфиры дикарбоновых кислот имеют разное агрегатное состояние. Так дибуксоксиэтилазелаинат – жидкое вещество, растворимое только в органических растворителях, дифеноксоксиэтиладипинат – твердое вещество, нерастворимое в воде. Физико-химические свойства эфиров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства симметричных эфиров дикарбоновых кислоты

Симметричные эфиры	Показатели			
	М.м. найдено	К.ч., мг КОН/г	Э.ч., мг КОН/г	d_{20}^{20}
ДБЭАз	302	0.2	369	1.0452
ДФЭА	322	0.2	345	1.0510

Результаты и их обсуждение

Изучены свойства полученных эфиров для оценки возможности их практического применения в составе ПВХ-композиций, а именно: термостабильность, температуры плавления и кристаллизации.

Для сравнения использовали образец промышленного пластификатора ди-2-этилгексилфталата (ДОФ), широко применяемого в составе различных ПВХ-материалов и изделий.

Термическая стабильность пластификатора была изучена методом термогравиметрии на приборе совмещенного термического анализа ТГА-ДСК («Меттлер Толодо») в интервале температур 20–500 °С при скорости нагрева 5 °С/мин (рис. 1–4).

Для оценки термической устойчивости синтезированных соединений использовали следующие параметры:

T_n – температура, соответствующая началу снижения массы сложного эфира дикарбоновой кислоты при нагреве, характеризующая присутствие в продукте летучих продуктов;

Δm_{180} – снижение массы образца при нагреве сложного эфира дикарбоновой кислоты до температуры 180 °С, соответствующей температурному интервалу переработки ПВХ-композиций;

T_k – температура, соответствующая полному разложению продукта.

Результаты исследований термогравиметрического анализа сложноэфирных соединений дикарбоновых кислот и оксиэтилированных спиртов приведены в табл. 2.

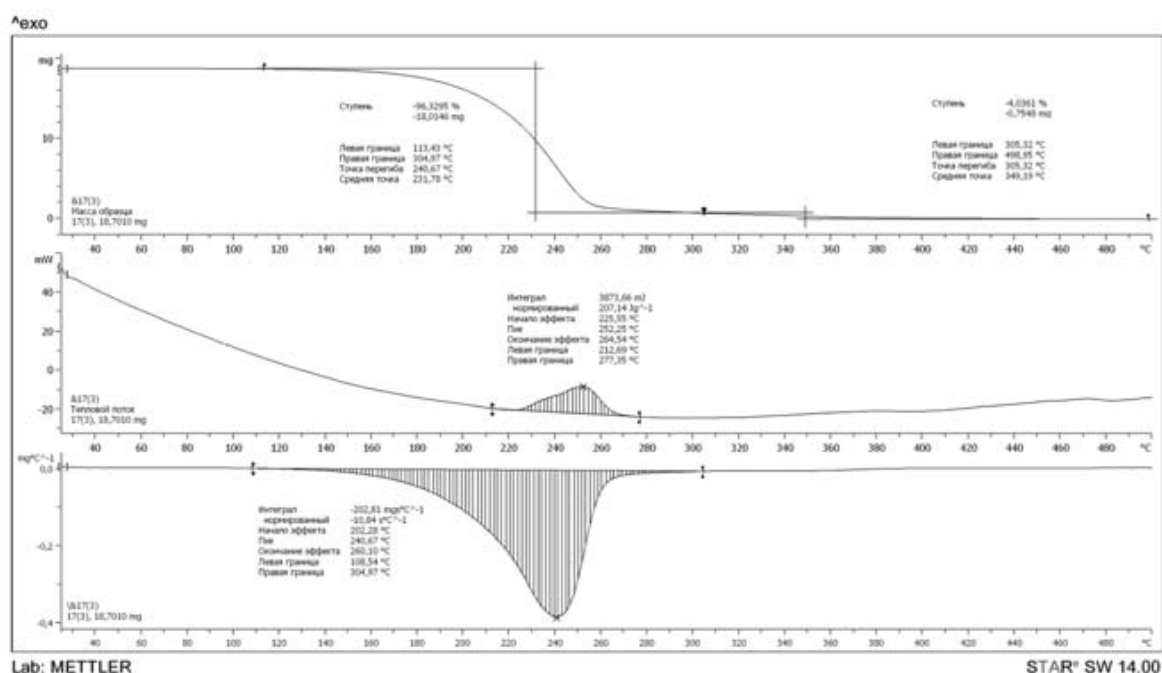


Рис. 1. ТГА-термограмма дибуксоксиэтилазелаината

exo

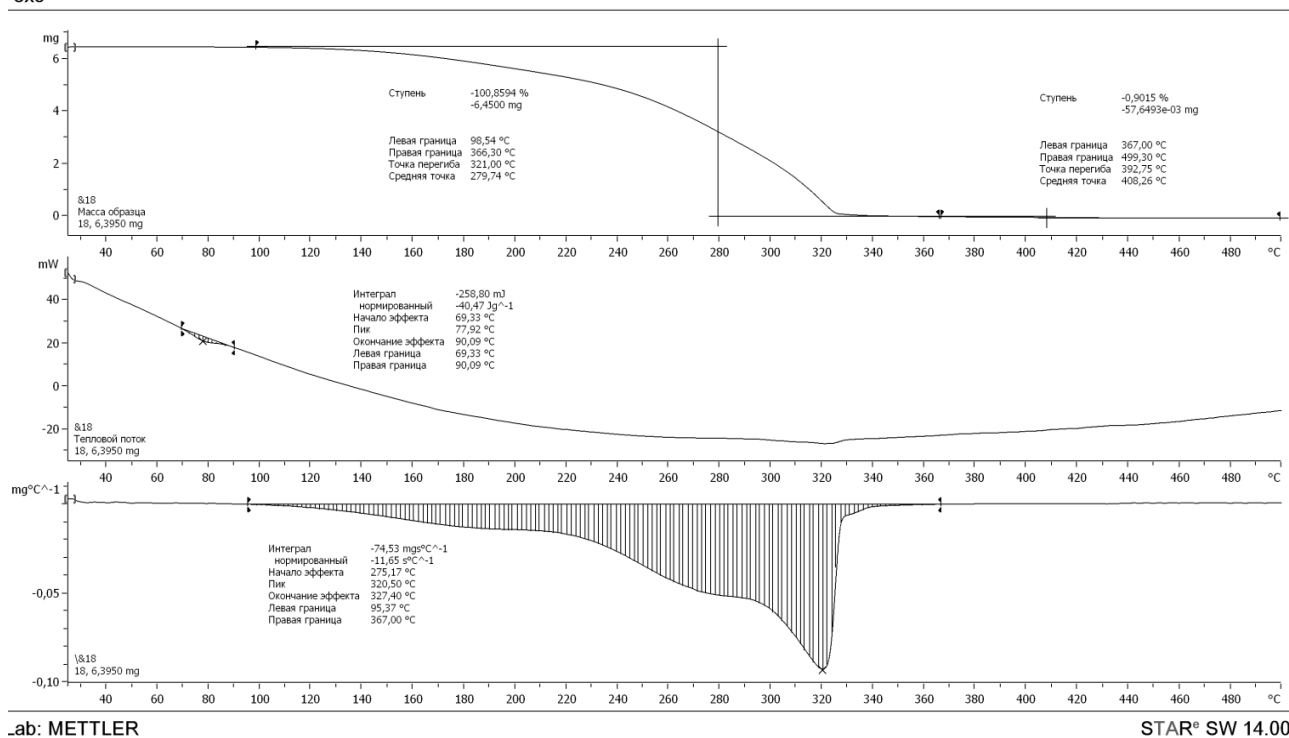


Рис. 2. ТГА-термограмма дифеноксиэтиладипината

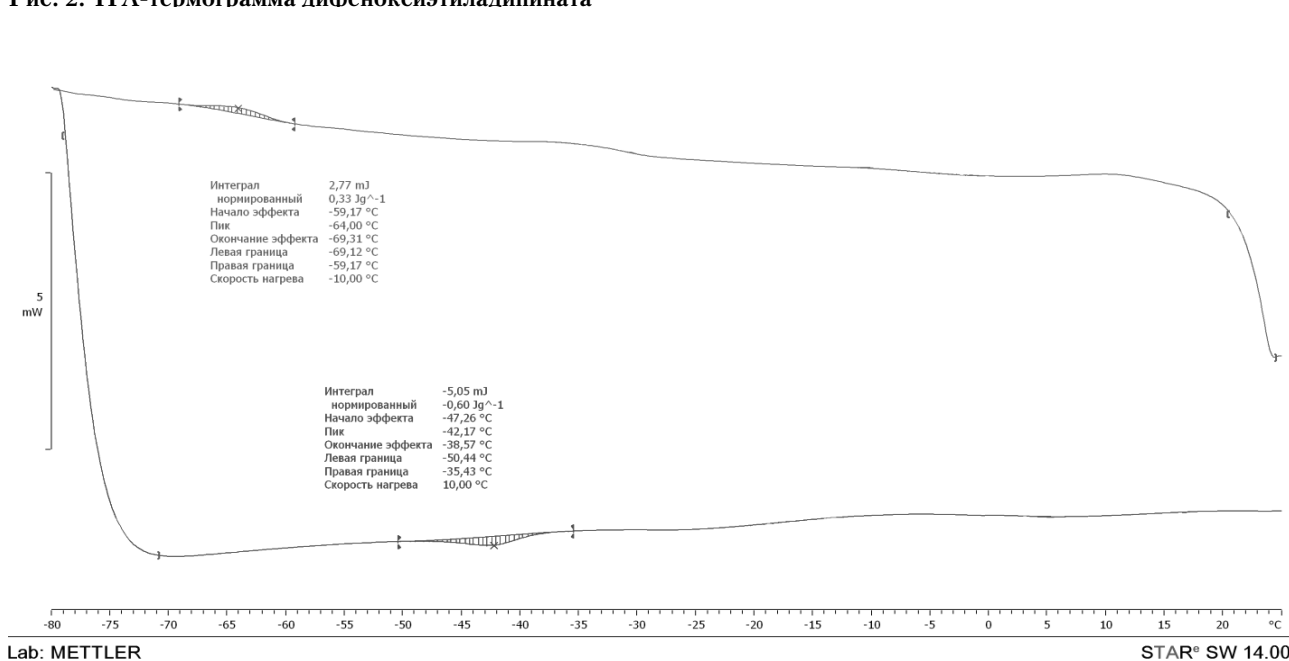


Рис. 3. ДСК-термограмма дибутоксидилазелаината

Таблица 2

Результаты термогравиметрического анализа сложных эфиров дикарбоновых кислот и оксиэтилированных спиртов

Пластификатор	Параметры		
	$T_n, ^\circ\text{C}$	$\Delta m_{180}, \%$	$T_k, ^\circ\text{C}$
ДОФ	132	1,0	467
ДБЭАз	113	0,7	499
ДФЭА	99	0,9	499

Из результатов термического анализа следует, что синтезированные пластификаторы ДБЭАз и ДФЭА, характеризуются заметно более низкими значениями параметра T_n – 113 и 99 °C по сравнению с промышленным ДОФ. Это связано, по-видимому, с выделением низкокипящих продуктов их разложения (табл. 2).

Следует также отметить относительно низкое для полученных пластификаторов ДБЭАз и ДФЭА значение параметра Δm при температуре

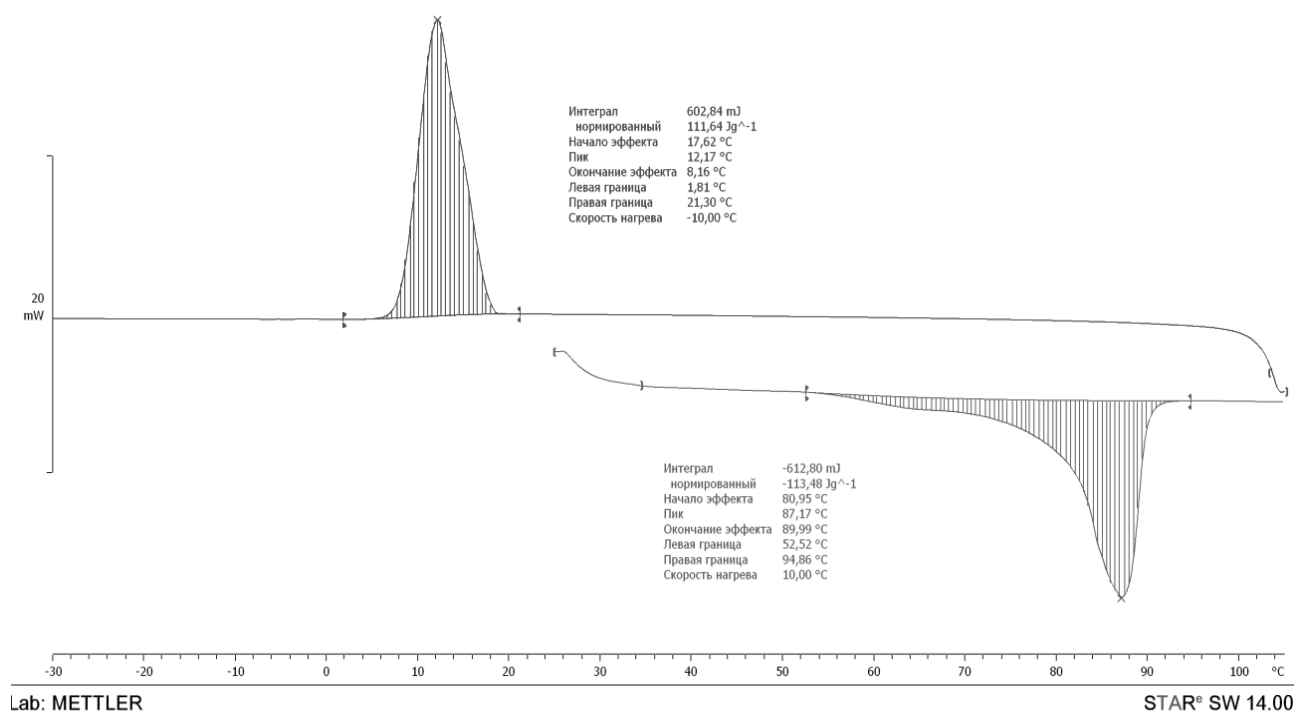


Рис. 4. ДСК-термограмма дифеноксиэтиладипината

180 °C, характеризующего содержание в продукте летучих примесей, которые могут выделяться в процессе переработки пластифицированной ПВХ-композиции при формовании материалов и изделий. Так, для пластификаторов ДБЭАз и ДФЭА полученные значения Δm при 180 °C (0.7 и 0.9 %) ниже, чем у промышленного ДОФ (1.0%).

Разработанные адипинат и азелаинат оксидированных спиртов подвергаются практически полному разложению при температурах ниже 500 °C: значение параметра T_k для ДБЭАз и ДФЭА составляет 499 °C.

Температуры кристаллизации и плавления пластификаторов, а также значения энтальпии этих процессов определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе ДСК-1 («Меттлер Толедо») в интервале температур от минус 80 до 110 °C при скорости нагрева/охлаждения 10 °C/мин.

На ДСК-термограммах эфиров, полученных в режиме нагрева, наблюдаются эндотермические пики, соответствующие плавлению продуктов. Процесс плавления характеризуют параметры: температура плавления $T_{пл}$ и энтальпии плавления $\Delta H_{пл}$. При последующем охлаждении образцов происходит процесс кристаллизации, которому на термограммах соответствуют экзотермические пики. Процессу кристаллизации соответствуют параметры: температура кристаллизации $T_{кр}$ и энтальпия кристаллизации $\Delta H_{кр}$.

Характерной особенностью ДСК-термограмм ДБЭАз и ДФЭА, является присутствие пиков, характеризующих процессы плавления, при

температуре минус 42.2 и 87.2 °C, процессы кристаллизации при температуре минус 64.0 и 12.2 °C. Значения энтальпии плавления $\Delta H_{пл}$ и кристаллизации $\Delta H_{кр}$, соответствующие указанным пикам на ДСК-термограмме, приведены в табл. 3.

Таблица 3
Результаты ДСК-анализа сложных эфиров дикарбоновых кислот и оксиэтилированных спиртов

Наименование пластификатора	Параметры			
	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл}, \text{Дж/г}$	$T_{кр}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{кр}, \text{Дж/г}$
ДБЭАз	-42.2	-0.6	-64.0	0.3
ДФЭА	87.2	-113.5	12.2	111.6

Из результатов исследования видно, что наиболее высокой термической устойчивостью отличается дифеноксиэтиладипинат, который менее подвержен термоокислительному разложению.

Следующим этапом нашей работы было исследование термоокислительной стабильности дифеноксиэтиладипината в присутствии наполнителя – яичной скорлупы в матрице ПВХ. Для этого были использованы данные ТГА и ДСК.

ПВХ-композиция проходит три стадии потери веса (I, II и III). Начинается первая стадия разложения примерно при 219 °C и заканчивается при 255 °C. В течение первой стадии разложения потеря массы образца составляет в среднем около 35%. Вторая стадия разложения начинается от 325 до 458 °C. Выше 460 °C образуется стабильный остаток. Композит с высоким содержанием наполнителя имеет высокие тепловые характеристики. При более высокой загрузке наполнителя видно,

что композит проходит третью стадию разложения которая происходит между 643 и 740 °С. Выше 740 °С образуется стабильный остаток, представляющий собой технический углерод. Увеличение количества наполнителя ведет к повышению термической стабильности, поскольку наполнитель действует как изолятор.

Температура плавления и кристаллизации ненаполненного ПВХ намного выше по сравнению композицией ПВХ с добавлением яичной скорлупы. Снижение температуры плавления с включением небольшого количества наполнителя вероятно объясняется тем, что композиция лучше

проводит тепло, чем полимерная матрица. Когда композит может поглощать, нагреваться быстрее, он может плавиться при более низкой температуре. Этот приведет к меньшему потреблению энергии для плавки во время обработки.

Таким образом, разработанныйДФЭА обладает более высокой термостабильностью в сравнении с ДОФ. Температура термического разложения увеличивается при введении порошка яичной скорлупы в матрицу ПВХ. Температура плавления и кристаллизации смещается в сторону более низких значений по сравнению с ненаполненным ПВХ при использовании наполнителя.

Литература

1. Мазитова А. К., Аминова Г. К., Нафикова Р. Ф., Дебердеев Р. Я. Основные поливинилхлоридные композиции строительного назначения. – Уфа: УГНТУ, 2013. – 110 с.
2. Шиллер М. Добавки к ПВХ. Состав, свойства, применение. – СПб.: Профессия, 2017. – 400 с.
3. Зарипов И. И., Вихарева И. Н., Буйлова Е. А., Берестова Т. В., Мазитова А. К. Добавки для понижения горючести полимеров // Нанотехнологии в строительстве. – 2022. – Т.14, №2. – С.156-161.
4. Зарипов И. И., Вихарева И. Н., Мазитова К. А., Шевелёв И. Н., Мазитова А. К. Влияние нанодобавок на свойства ПВХ-композиции // Нанотехнологии в строительстве. – 2022. – Т.14, №3. – С.205-210.
5. Мазитова А. К., Зарипов И. И., Аминова Г. К., Овод М. В., Сунцова Н. Л. Наполнители для полимерных композиционных материалов // Нанотехнологии в строительстве. – 2022. – Т.14, №4. – С.294-299.
6. Мазитова А. К., Зарипов И. И., Аминова Г. К. Минеральные наполнители для полимерных нанокмпозитов // SOCAR Proceedings. – 2023. – №1. – С.157-166.
7. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. – М.: Химия, 1979. – 271 с.
8. Folarin O.M. Thermal stabilizers for poly(vinylchloride): A review // International Journal of the Physical Science. – 2011. – V.6, №18. – Pp.4323-4330.
9. Мазитова А.К., Вихарева И.Н., Аминова Г.К., Тимофеев А.А., Буйлова Е.А., Дистанов Р.Ш. Исследование влияния количества добавок на свойства эфиров адипиновой кислоты // Нанотехнологии в строительстве. – 2019. – Т.11, №4. – С.437-446.
10. Лавров Н.А., Ксенофонтов В.Г., Белухичев Е.В. О механизме стабилизации поливинилхлорида // Пластические массы. – 2016. – №11. – С.16-20.

References

1. Mazitova A.K., Aminova G.K., Nafikova R.F., Deberdeev R.Ya. *Osnovnye polivinilkhlordnye kompozitsii stroitel'nogo naznacheniya* [Basic polyvinyl chloride compositions for building purposes]. Ufa, USPTU Publ., 2013, 110 p.
2. Schiller M. *Dobavki k PVKh. Sostav, svoystva, primeneniye* [PVC additives. Composition, properties, application]. St. Petersburg, Professiya Publ., 2017, 400 p.
3. Zaripov I.I., Vikhareva I.N., Buylova E.A., Berestova T.V., Mazitova A.K. *Dobavki dlya ponizheniya goryuchesti polimerov* [Additives for reducing the flammability of polymers]. *Nanotekhnologii v stroitel'stve* [Nanotechnologies in Construction], 2022, vol.14, no.2, pp.156-161.
4. Zaripov I.I., Vikhareva I.N., Mazitova K.A., Shevelev I.N., Mazitova A.K. *Vliyanie nanodobavok na svoystva PVKh-kompozitsii* [Influence of nanoadditives on the properties of PVC composition]. *Nanotekhnologii v stroitel'stve* [Nanotechnologies in Construction], 2022, vol.14, no.3, pp.205-210.
5. Mazitova A.K., Zaripov I.I., Aminova G.K., Ovod M.V., Suntsova N.L. *Napolniteli dlya polimernykh kompozitsionnykh materialov* [Fillers for polymeric composite materials]. *Nanotekhnologii v stroitel'stve* [Nanotechnologies in Construction], 2022, vol.14, no.4, pp.294-299.
6. Mazitova A.K., Zaripov I.I., Aminova G.K. *Mineral'nye napolniteli dlya polimernykh nanokompozitov* [Mineral fillers for polymer nanocomposites]. SOCAR Proceedings, 2023, no.1, pp.157-166.
7. Minsker K.S., Fedoseeva G.T. *Destruktsiya i stabilizatsiya polivinilkhlorida* [Destruction and stabilization of polyvinyl chloride]. Moscow, Khimiya Publ., 1979, 271 p.
8. Folarin O.M. [Thermal stabilizers for poly(vinylchloride): A review]. *International Journal of the Physical Science*, 2011, vol.6, no.18, pp.4323-4330.
9. Mazitova A.K., Vikhareva I.N., Aminova G.K., Timofeev A.A., Buylova E.A., Distanov R.Sh. *Issledovanie vliyaniya kolichstva dobavok na svoystva efirov adipinovoy kisloty* [Study of the effect of the amount of additives on the properties of adipic acid esters]. *Nanotekhnologii v stroitel'stve* [Nanotechnologies in Construction], 2019, vol.11, no.4, pp.437-446.
10. Lavrov N.A., Ksenofontov V.G., Belukhichev E.V. *O mekhanizme stabilizatsii polivinilkhlorda* [On the stabilization mechanism of polyvinyl chloride]. *Plasticheskie massy* [Plastics], 2016, no.11, pp.16-20.

А. Ю. Шишков (инж.)¹, Т. Д. Хлебникова (д.х.н., проф.)², И. Н. Гришина (к.т.н., доц.)¹,
И. В. Хамидулина (к.т.н., доц.)³, В. Н. Хлебников (д.т.н., проф.)¹

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭМУЛЬГАТОРОВ МАРКИ «НЕОНОЛ» В СОСТАВЕ ЖИДКОСТЕЙ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЫ ПЛАСТА

¹ Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина,
кафедра физической и коллоидной химии

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 65, корп. 1; e-mail: khlebnikov_2011@mail.ru

² Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра прикладной экологии

450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: khlebnikovat@mail.ru

³ Бауманская инженерная школа №1580

117639, г. Москва, Балаклавский проспект, 6А; e-mail: khamidullina_iv@mail.ru

A. Yu. Shishkov¹, T. D. Khlebnikova², I. N. Grishina², I. V. Khamidullina³, V. N. Khlebnikov¹

POSSIBILITIES OF USING NEONOL EMULSIFIERS IN FLUIDS FOR TREATING THE NEAR-WELLBORE FORMATION ZONE

¹ Gubkin University

65, Leninskiy Prospekt Str., 119991, Moscow, Russia; e-mail: khlebnikov_2011@mail.ru

² Ufa State Petroleum Technological University

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

³ Bauman Engineering School No.1580

6A, Balaklavskiy Prospekt Str., 117639, Moscow, Russia; e-mail: khamidullina_iv@mail.ru

Низкоконцентрированный (0.1%) раствор эмульгатора Неонол АФ9-6 в высокоминерализованной воде позволяет регулировать проницаемость пористой среды с остаточной нефтью даже при небольшом объеме закачивания. Для растворов Неонол АФ9-6 найдена логарифмическая зависимость степени снижения проницаемости пористой среды с остаточной нефтью от объема закачки (количества) эмульгатора. Высокая эффективность при низкой концентрации делает состав подходящим для потокоотклоняющей технологии и применимым для закачки через кустовые насосные станции. Последовательная закачка низкоконцентрированных растворов Неонол АФ9-6, деэмульгатора и минерализованной воды может быть использована в технологии обработки призабойной зоны пласта, осуществляемой с кустовых насосных станций.

Ключевые слова: Арланское месторождение; кустовые насосные станции; маслорастворимый эмульгатор Неонол АФ9-6; минерализованная вода; обработка призабойной зоны пласта; остаточная нефть; фильтрация; эмульсия в пористой среде.

A low-concentrated (0.1%) solution of the emulsifier Neonol AF9-6 in highly mineralized water allows you to regulate the permeability of the porous medium with residual oil even with a small injection volume. For Neonol AF9-6 solutions, a logarithmic dependence of the degree of reduction in the permeability of a porous medium with residual oil on the injection volume (quantity) of the emulsifier was found. High efficiency at low concentration makes the composition suitable for flow diverter technology and applicable for injection through cluster pumping stations. Consecutive injection of low-concentrated solutions of Neonol AF9-6, demulsifier and mineralized water can be used in the technology of processing the bottomhole formation zone, carried out from cluster pumping stations.

Key words: Arlanskoye field; cluster pumping stations; emulsion in a porous medium; filtration; mineralized water; oil-soluble emulsifier Neonol AF9-6; residual oil; treatment of the bottomhole formation zone.

Дата поступления 23.12.2023

Опыт БашНИПИнефть¹ показал, что закачивание составов для повышения нефтеотдачи пластов (ПНП) с кустовых насосных станций (КНС) значительно повышает эффективность потокоотклоняющих технологий (ПТ), а также менее затратно и трудоемко, чем очаговое воздействие, т.е. закачка в отдельные нагнетательные скважины. Так, закачивание с КНС стабилизированного неионогенного ПАВ (НПАВ) – латекса для ПНП на Арланском месторождении позволило значительно увеличить удельный эффект (в пересчете на тонну реагента)¹. Одной из наиболее распространенных технологий в нефтедобыче является обработка призабойных зон (ОПЗ) пласта нагнетательных скважин для улучшения их работы (получения технического или технологического эффектов). Особенно это важно для старых, истощенных месторождений.

Целью работы было создание основ технологий ОПЗ и ПТ, которые можно осуществить закачкой с КНС, а не обрабатывать нагнетательные скважины по отдельности. Закачку составов с КНС можно осуществлять путем их введения в водовод высокого давления (после агрегата КНС) или с дозированием реагентов на входе агрегата КНС. В первом случае закачка может производиться с обработкой ограниченного числа скважин, связанных с данным водоводом, и требует использования насосных агрегатов высокого давления. Во втором случае закачка производится в воду на входе агрегата КНС (происходит обработка максимального числа скважин) при небольшом давлении (обычно около 0.5 МПа) с использованием дозирочного насоса небольшой мощности. Выбор варианта воздействия определяется задачами и размахом обработки, а также наличием необходимого количества реагентов (растворов) и способностью реагентов выдержать без разрушения механическое воздействие насосного агрегата КНС высокой мощности.

Для закачивания с КНС подходят только те составы, для приготовления которых нужна вода из системы поддержания пластового давления (ППД), используемая в КНС.

Результаты и их обсуждение

Для применения в обработках пласта с КНС используют разбавленные растворы, сохраняющие эффективность и при низкой концентрации в растворе, т.е. при достаточно «мягком» варианте воздействия на пласт. Это ПТ на основе стабилизированного латекса^{1,2}, силикатно-щелочное воздействие на участках месторождений с пресными закачиваемыми водами и микробиологическое воздействие³ – закачка суспензии активного ила.

Проведенные ранее исследования⁴ показали, что возможна разработка ПТ и технологий ОПЗ с использованием 1% (10 г/л) растворов Неонола АФ9-6 (АФ-6) и Неонола АФ9-12 (АФ-12) в минерализованной воде. Их действие основано на эмульсионном блокировании принимающих интервалов в ПЗП нагнетательных скважин (снижении их проницаемости) и разрушении эмульсий (снятии эмульсионной блокады) растворами деэмульгаторов (кислоты, АФ-12). Представляется интересным оценить возможность применения разбавленных 0.1% растворов АФ-6 (1.0 г/л) в минерализованной воде, т.е. растворов, перспективных для закачивания с КНС.

Эксперимент проводили по методике⁴ с использованием насыпных моделей пласта Арланского месторождения (табл. 1) с остаточной нефтенасыщенностью и модели минерализованной воды Арланского месторождения. Результаты эксперимента приведены в табл. 2 и на рис. 1.

Таблица 1

Характеристика модели пласта						
Проницаемость, мкм ²			Длинах диаметр, см	Нефтенасыщенность, %		Скорость фильтрации, м/сут
по воде	по нефти с остаточной водой	по воде с остаточной нефтью		После вытеснения водой	Конечная после опыта	
0.810	0.642	0.339	25.3×3.1 см	84.2	25.4	5.2

Таблица 2

Условия проведения и результаты эксперимента							
Закачиваемый агент ¹	Объем закачки, п.о.	Перепад давления, МПа		R	Коэффициент нефтевытеснения β, %	Δβ, %	Проницаемость по воде, мкм ²
		текущий	максимальный				
Вода	10.68	-	0.0166	1	69.8	0	0.0166
1.0 г/л АФ-6	1.00	0.0173	0.0173	1.04	69.8	0	0.6427
Вода	6.04	0.075	0.133	4.2	71.5	1.7	0.1576
1.0 г/л АФ-6	1.00	0.107	-	6.6	71.7	1.9	0.1022
Вода	5.40	0.259	0.278	14.6	72.8	3.0	0.0438
Остановка фильтрации на 3.57 сут							
Вода	344	0.232	0.301	14.4	73.6	3.8	0.0460
1.0 г/л АФ-6	1.00	0.128	-	8.6	73.6	3.8	0.0770
Вода	4.70	0.294	0.294	18.1	74.7	4.9	0.0394

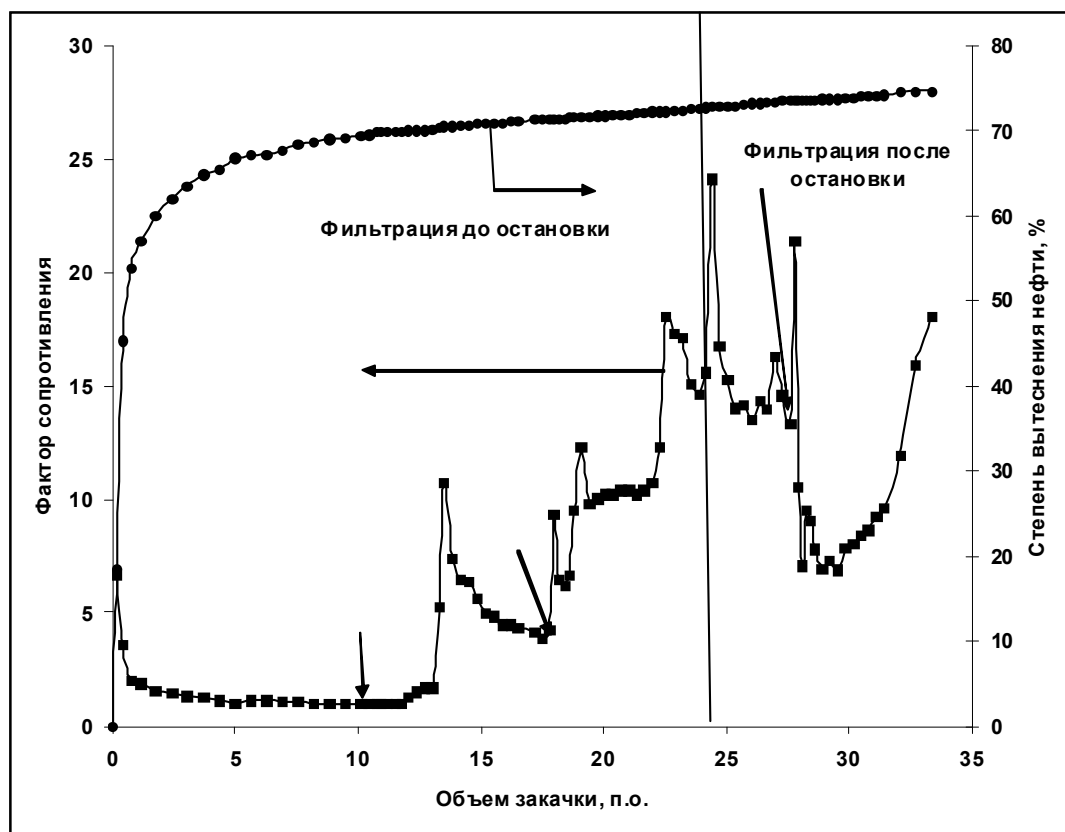


Рис. 1. Динамика вытеснения нефти и изменения проницаемости среды (стрелки показывают момент начала закачки оторочек 0.1% растворов АФ-6, вертикальная черта – момент остановки фильтрации)

В проведенном эксперименте последовательно осуществлялось три последовательных этапа закачивания 0.1% раствора АФ-6 в минерализованной воде и минерализованной воды (табл. 2, рис. 1). После первой закачки остаточная (конечная) проницаемость по воде модели пласта снизилась в 4.2 раза, после второй – в 14.6 раз и после третьей закачки – в 18.1 раз. Максимальное снижение проницаемости по воде, соответственно, было: в 10.7 (I этап), в 18.1–24.1 раз (II этап) и в 21.4–18.1 раз (III этап).

Во время I этапа закачивания наблюдалось быстрое снижение проницаемости после достижения максимального значения фактора сопротивления (R) после закачки 0.1% раствора АФ-6. В ходе последующей фильтрации воды фактор сопротивления постепенно стабилизировался. Во время второго этапа закачивания АФ-6 также происходил быстрый рост фактора сопротивления, однако в ходе последующей фильтрации воды фактор сопротивления сначала стабилизировался, но затем опять вырос до значения в 18.1. После остановки фильтрации (для определения влияния диффузии АФ-6) фактор сопротивления опять вырос до 24.1, но при дальнейшей фильтрации воды стабилизировался при значениях около 13.5–14.5. На третьем этапе закачивания 0.1% раствора АФ-6 наблюдалось резкое колебание фак-

тора сопротивления: он менялся от 21.4 до 8-7 (рис. 1). В ходе закачивания оторочек раствора АФ-6 и, затем, воды степень вытеснения нефти постепенно увеличивалась, однако существенного нефтеотмыва не произошло (всего из модели пласта было удалено 16.2% исходной остаточной нефти (табл. 3)).

Данные эксперимента позволяют заключить следующее.

Низкоконцентрированный раствор АФ-6 (эмульгатора) позволяет регулировать (существенно снижать) проницаемость пористой среды с остаточной нефтью даже при небольшом объеме закачивания.

В ходе увеличения количества закачанного реагента (оторочек раствора АФ-6) усиливается влияние состава на проницаемость, т.е. даже при низкой концентрации АФ-6 имеет место эффект накопления результатов воздействия.

В результате действия АФ-6 (адсорбции на границе фазового раздела или растворения в нефти) межфазная граница становится более пластичной. По мере накопления АФ-6 в системе происходит значительное колебание фактора сопротивления при II и III закачке оторочек реагента. Максимальная подвижность эмульсии наблюдается при III закачке АФ-6, что указывает на движение и перераспределение нефти (и эмульсии) в пористой среде.

Влияние закачки раствора АФ-6 на проницаемость гидрофильных пористых сред при 21–23 °С

№	Проницаемость по воде, мкм	Концентрация АФ-6, г/л	Общий объем закачки раствора АФ-6, п.о.	Фактор сопротивления		Прирост коэффициента вытеснения нефти в результате опыта, %
				максимальный	остаточный	
12А	0.405	10	0.5	96.5	54.0	4.3
10А	0.754	10	0.5	96.0	52.4	4.6
4А	1.43	10	0.5	27.0	27.0	5.0
14А	3.89	10	0.5	20.7	119	19.8
2А	1.53	10	0.5	88.0	50.0	10.7
7А	1.61	10	0.5	100	50.2	3.5
15А	1.62	10	0.5	51.2	96.0	10.9
17А	1.51	10	1.0	519	216	22.5
18А	0.810	1.0	3.0 (1.0+1.0+1.0)	22.5	16.8	4.9

Между закачкой оторочек АФ-6 в опыте закачивали большое количество воды, т.е. закачка минерализованной воды заметно не влияет на накопление эффекта от воздействия. Видно, что поток минерализованной воды эмульсию не разрушает, а перемещает в пористой среде.

Чтобы более точно оценить влияние АФ-6 на проницаемость, использовали данные ⁴ и табл. 3, все опыты были сделаны по одной методике и на примере одного объекта (Арланского месторождения). Для оценки использовали параметр W :

$$W = [\text{Неонол АФ-6}] \cdot PV,$$

где $[\text{Неонол АФ-6}]$ – концентрация АФ-6, г/л;

PV – суммарный объем оторочек АФ-6 в поровых объемах (п.о.).

Показано (рис. 2), что по мере роста объема закачки эмульгатора (АФ-6) максимальное и остаточное влияние (факторы сопротивления) на проницаемость увеличиваются. Данные показывают, что в случае АФ-6 имеет место логарифмическая зависимость эффекта от объема закачки эмульгатора, что делает данный состав для ПТ применимым для закачки с КНС (рис. 3).

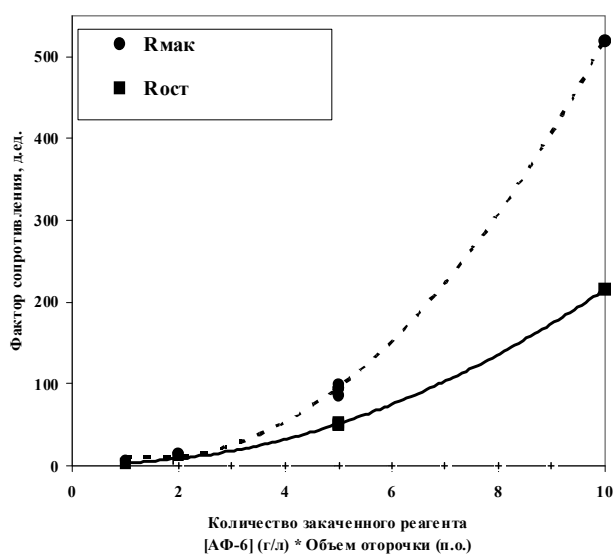


Рис. 2. Зависимость максимального и остаточного факторов сопротивления от объема раствора АФ-6

Результаты настоящей работы и ⁴ показывают, что остаточная нефть в призабойной зоне пласта под действием АФ-6 превращается в внутрипоровую обратную эмульсию, регулирующую (уменьшающую) проницаемость для воды, т.е. АФ-6 в случае месторождений с минерализованной водой является эффективным реагентом для ПТ, в том числе для закачки с КНС. Данные ⁵ показывают, что последовательная закачка раствора АФ-6, минерализованной воды (блокирование пористой среды), раствора деэмульгатора и снова воды (деблокирование) могут стать основой технологии ОПЗ для выравнивания фронта заводнения, осуществляемой при закачке с КНС. Следует отметить, что растворы водорастворимых неионогенных ПАВ (например АФ-12) являются типичными растворами для повышения приемистости пластов, а в данном случае они могут снять эмульсионную блокаду.

При закачке с КНС всегда используются достаточно разбавленные растворы (для «мягкого» воздействия). В любом случае закачка с КНС повышает эффективность воздействия, т.к. в максимальной степени «мягкий» состав поступает в наиболее принимающие скважины, требующие максимального воздействия. С другой стороны, скважины в которых не ожидается эффекта (или требуют другой технологии воздействия) можно на время обработки отключать.

В работе предлагается использование мало вязких растворов АФ-6 и АФ-12, содержащих достаточно прочные молекулы, поэтому закачивание их разбавленных растворов может производиться как мощными насосными агрегатами (с высоким механическим воздействием на раствор), так и относительно маломощными дозировочными насосами на вход КНС.

Таким образом, 0.1% раствор эмульгатора АФ-6 в высокоминерализованной воде позволяет регулировать (существенно снижать) проницаемость пористой среды с остаточной нефтью, даже при небольшом объеме закачивания.

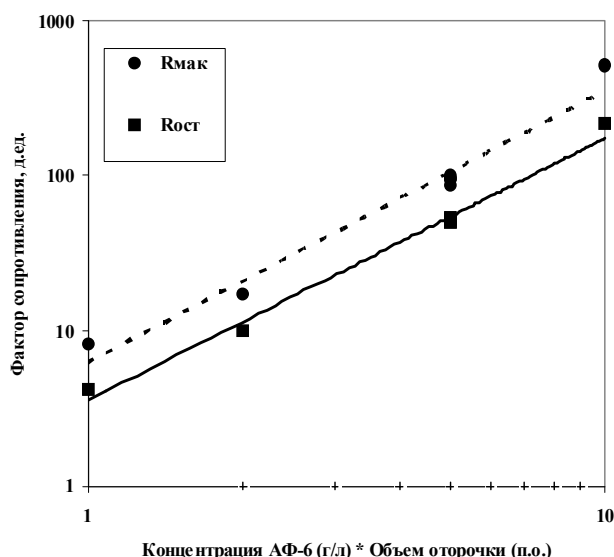


Рис. 3. Зависимость накопленных максимального и остаточного факторов сопротивления от объема закачки АФ-6 в логарифмических координатах

Для растворов АФ-6 имеет место логарифмическая зависимость эффекта снижения проницаемости пористой среды с остаточной нефтью от объема закачки эмульгатора, что делает данную ПТ применимой для закачки с КНС.

Остаточная нефть в призабойной зоне пласта под действием АФ-6 превращается во внутрипоровую обратную эмульсию, значительно уменьшающую (регулирующую) проницаемость для воды, т.е. АФ-6 в случае месторождений с минерализованной водой является эффективным реагентом для ПТ, в том числе для закачки с КНС.

Последовательная закачка низко концентрированного раствора АФ-6, минерализованной воды, низко концентрированного раствора деэмульгатора и снова воды могут быть использованы в технологии ОПЗ для выравнивания фронта заводнения, осуществляемой при закачке с КНС.

Литература

1. Лозин Е.В., Хлебников В.Н. Применение коллоидных реагентов в нефтедобыче. – Уфа: изд-во БашНИПИнефть, 2003. – 236 с.
2. Патент РФ №2273663. Способ вытеснения нефти из пласта / Жданова Н.В., Шувалов А.В., Мухаметшин М.М., Хасанов Ф.Ф. // Б.И. – 2006. – №10.
3. Патент РФ №2162143. Способ регулирования разработки нефтяных месторождений заводнением / Исламов Ф.Я., Плотников И.Г., Мухаметшин М.М., Шувалов А.В., Парамонов С.В., Базекина Л.В., Алмаев Р.Х. // Оpubл. 20.01.2001.
4. Шишков А.Ю., Сваровская Н.А., Гришина И.Н., Щербань А.И., Хлебников В.Н. Применение пластовых флюидов (остаточной нефти и высокоминерализованной воды) в потокоотклоняющих технологиях повышения нефтеотдачи истощенных пластов // Труды РГУ нефти и газа. – 2022. – №4. – С.170-183.

References

1. Lozin E.V., Khlebnikov V.N. *Primenenie kolloidnykh reagentov v nefte dobyche* [Application of colloidal reagents in oil production]. Ufa Bashnipineft Publ., 2003, 236 p.
2. Zhdanova N.V., Shuvalov A.V., Mukhametshin M.M., Khasanov F.F. *Sposob vytesneniya nefi iz plasta* [Method for displacing oil from a reservoir]. Patent RF no.2 273 663, 2006.
3. Islamov F.Ya., Plotnikov I.G., Mukhametshin M.M., Shuvalov A.V., Paramonov S.V., Bazekina L.V., Almaev R.Kh. *Sposob regulirovaniya razrabotki neftyanykh mestorozhdeniy zavodneniem* [Method for regulating the development of oil fields by flooding]. Patent RF no.2162143, 2001.
4. Shishkov A.Yu., Svarovskaya N.A., Grishina I.N., Shcherban A.I., Khlebnikov V.N. *Primenenie plastovykh flyuidov (ostatocnoy nefi i vysokomineralizovannoy vody) v potokootklonyayushchikh tekhnologiyakh povysheniya nefteotdachi istoshchennykh plastov* [Application of formation fluids (residual oil and highly mineralized water) in flow diverter technologies for increasing oil recovery from depleted formations]. *Trudy RGU nefi i gaza* [Proceedings of the Russian State University of Oil and Gas], 2022, no.4, pp.170-183.

М. Д. Ибрагимова (д.х.н., проф., зав. отд.)¹, Ф. И. Ахмедов (д.ф.ф., в.н.с.)¹,
Ф. А. Амиров (д.т.н., проф., зав. каф.)², С. Т. Байрамова (асп.)²,
Т. А. Ибрагимова (д.ф.х., в.н.с.)¹

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НЕФТЕПОЛИМЕРНОЙ СМОЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

¹ Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования Азербайджанской Республики,
отдел «Мономеры, олигомеры и катализ»

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

² Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
кафедра «Технология органических веществ и высокомолекулярных соединений»
Республика Азербайджан, AZ 1010, Баку, пр. Азадлыг, 20; e-mail: fariz.emirov@asoiv.edu.az

M. D. Ibragimova¹, F. I. Akhmedov¹, F. A. Amirov², S. T. Bayramova², T. A. Ibragimova¹

INVESTIGATION OF THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF OIL-POLYMER RESIN MODIFIED WITH ALKYLAROMATIC HYDROCARBONS

¹ Y. H. Mamedaliyev's Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education
30, Khojaly Ave., AZ1025, Baku, Republic of Azerbaijan; e-mail: ibrahimovatehminechem@gmail.com

² Azerbaijan State University of Oil and Industry
20, Azadlig Ave., AZ 1010, Baku, Republic of Azerbaijan; e-mail: fariz.emirov@asoiv.edu.az

Представлены результаты исследований электропроводности фенолформальдегидного олигомера, модифицированного алкилароматическими углеводородами газойлевой фракции от процесса каталитического крекинга. Сравнением электропроводности образцов и в виде раствора, и в виде прессованных таблеток установлен умеренный рост электропроводности модифицированной смолы как с ростом концентрации раствора (0.1–1.0 %), так и с повышением температуры (23–53 °C), что указывает на возможность регулирования электрических свойств фенолформальдегидной смолы методом введения в макроцепь фрагментов алкилароматических углеводородов. Установлено, что продукты модификации фенолформальдегидного олигомера алкилароматическими углеводородами газойлевой фракции характеризуются несколько заниженной электропроводностью.

Ключевые слова: ионные жидкости; модификация; смола; фенолформальдегидные олигомеры; электропроводность.

By studying the dependence of the electrical conductivity of samples in the form of a solution, as well as pressed tablets, a moderate increase in the electrical conductivity of the modified resin was established with an increase in the concentration of the solution (0.1–1 %) and measurement temperature (23–53 °C), which indicates the possibility of regulating the electrical properties of the phenol-formaldehyde resin by introducing in macrochain fragments of alkylaromatic hydrocarbons. It has been established that the products of the modification of the phenol-formaldehyde oligomer with alkylaromatic hydrocarbons of the gas oil fraction are characterized by a somewhat underestimated electrical conductivity.

Key words: electrical conductivity; ionic liquids; modification; phenol-formaldehyde oligomers; resin.

Фенолформальдегидные олигомеры являются высокомолекулярными соединениями, широко применяемыми в различных областях промышленности, что обусловлено как доступностью сырьевой базы, так и простотой технологии их синтеза, а также возможностью их химической модификации за счет введения в их состав различных соединений с целью получения конечных продуктов с новым комплексом эксплуатационных свойств.

Помимо этого, с развитием нефтеперерабатывающей промышленности квалифицированное использование как целевых, так и полученных побочных продуктов, в частности, легкого газойля от процесса каталитического крекинга, имеет огромное практическое значение. Использование газойлевой фракции от процесса каталитического крекинга, богатой набором ценных ароматических, алкилароматических, нафтеновых и т.д. углеводородов, в качестве модификатора фенолформальдегидных олигомеров с получением термореактивных нефтеполимерных смол нового состава с комплексом эксплуатационных свойств обеспечивает возможность расширить области их применения^{1–3}.

Установлено, что химическая модификация фенолформальдегидной смолы алкилароматическими углеводородами на стадии синтеза методом вовлечения в процесс ароматических фрагментов, содержащихся в составе легкой флегмы от процесса каталитического крекинга, способствует получению нефтеполимерных смол, характеризующихся относительно высокой термостойкостью и стойкостью к окислению⁴.

Экспериментальная часть

В настоящей работе изучена электропроводность фенолформальдегидной смолы, модифицированной ароматическими углеводородами газойлевой фракции в процессе синтеза при их весовом соотношении к фенолу, равном 1:1, фенола к формальдегиду 1.0:0.8 мольных, температуре реакции 80 °С и продолжительности реакции 4 ч с использованием в качестве катализатора ионной жидкости N-метилпирролидонгидросульфата, полученной взаимодействием N-метилпирролидона и серной кислоты^{5, 6}.

С целью получения гомогенной фазы осуществлено тщательное перемешивание фенола и газойлевой фракции при 40–50 °С в течение 1 ч перед загрузкой смеси формалина и ионно-жидкостного катализатора в реакционную зону. Указанная последовательность загрузки обеспечивает вовлечение всех исходных компонентов в процесс получения нефтеполимерной смолы.

Легкий газойль, используемый в качестве сырья, характеризовался следующими показателями.

Начало кипения	190 °С
Конец кипения	345 °С
Иодное число	4.2 г I ₂ /100 г
Показатель преломления,	1.5500
Плотность, при 20 °С, ρ_4^{20}	0.9432 г/см ³
Сумма ароматических углеводородов (методом сульфирования)	78% мас.

Синтез ионной жидкости указанного состава осуществлен по известной методике⁷. Синтез модифицированной фенолформальдегидной смолы проводили в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой. К раствору взятого амина в ацетонитриле при интенсивном перемешивании по каплям добавляли 98%-ную серную кислоту с поддержанием в реакционной зоне температур 0–5 °С. После подачи кислоты перемешивание реакционной смеси продолжали при комнатной температуре в течение 3-х ч.

По окончании реакции полученную реакционную массу отфильтровывали, промывали ацетонитрилом и высушивали при комнатной температуре под давлением 2 мм рт. ст.

Измерение сопротивления исследуемых образцов модифицированной фенолформальдегидной смолы проводилось с помощью устройства, представленного на рис 1.

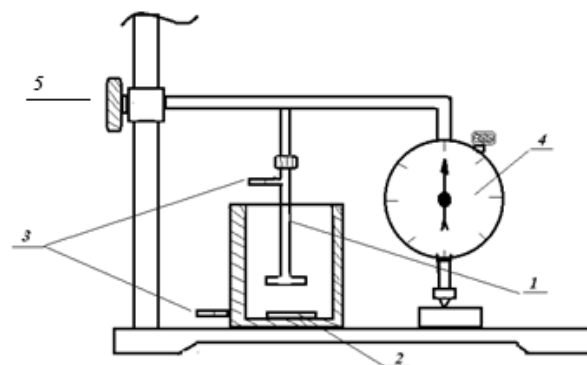


Рис. 1. Устройство для измерения сопротивления жидких образцов: 1, 2 – измерительный и вспомогательный электроды, 3 – проволоки, соединяющие электроды с измерительным прибором; 4 – толщиномер; 5 – микроинт

Измерение проводилось следующим образом: электроды предварительно очищаются спиртом, затем толщиномером определяли расстояние между электродами и ячейкой. В ячейку помещали исследуемый образец и с помощью Тераомметра марки Е6-13А измеряли сопротивление образца, после чего вычисляли удельное сопротивление образцов по формуле:

$$\rho = \frac{RS}{d} = \frac{\pi r^2 R}{d},$$

где r – радиус измерительного электрода;
 R – значение показателя сопротивления образца;
 d – расстояние между электродами.

Удельная электропроводность образцов вычислена по формуле $\lambda = 1/R$.

С целью определения отличительных свойств модифицированной фенолформальдегидной смолы были подготовлены растворы различной концентрации (0.1–1 %) в ацетоне. Полученные результаты по определению удельного сопротивления (r) и электропроводности (λ) приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Удельное сопротивление
и электропроводность
фенолформальдегидной смолы
модифицированной алкилароматическими
углеводами**

№ обр.	n , % мас.	R , Ом	ρ , Ом·м	λ , См/см
1	Ацетон	$2.60 \cdot 10^5$	$5.20 \cdot 10^4$	$1.91 \cdot 10^{-7}$
2	0.1	$2.30 \cdot 10^5$	$4.60 \cdot 10^4$	$2.21 \cdot 10^{-7}$
3	0.3	$2.25 \cdot 10^5$	$4.50 \cdot 10^4$	$2.22 \cdot 10^{-7}$
4	0.5	$4.60 \cdot 10^5$	$4.46 \cdot 10^4$	$2.24 \cdot 10^{-7}$
5	0.7	$2.20 \cdot 10^5$	$4.40 \cdot 10^4$	$2.27 \cdot 10^{-7}$
6	1.0	$2.35 \cdot 10^5$	$4.70 \cdot 10^4$	$2.12 \cdot 10^{-7}$

Примечание: n – концентрация растворов (в ацетоне);
 R, r, l – показатели сопротивления, удельного сопротивления и удельной электропроводности соответственно.

Выявлено, что с увеличением концентрации раствора нефтеполимерной смолы в ацетоне с 0.1 до 0.7 % наблюдается умеренный рост удельной электропроводности с $2.21 \cdot 10^{-7}$ до $2.27 \cdot 10^{-7}$ См/см. С дальнейшим увеличением концентрации раствора наблюдается снижение показателя электропроводности образца и до $2.12 \cdot 10^{-7}$ См/см при концентрации 1.0% мас.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности регулирования показателя электропроводности модифицированной ароматическими углеводородами фенолформальдегидной смолы, полученный продукт является диэлектриком.

Далее была исследована зависимость удельного сопротивления от температуры и термостойкости для прессованных твердых образцов (таблеток) на основе модифицированной смолы.

Измерение электропроводности твердых образцов осуществляли следующим образом: твердая нефтеполимерная смола (модифицированный фенолформальдегидный олигомер) была из-

мельчена до порошкообразного состояния, пропущена через сито с диаметром ячеек 2 мм, далее под давлением 100–120 кПа были получены таблетки толщиной 1–3 мм.

Полученные таблетки размещают между электродами и с помощью тераомметра определяют сопротивление образцов (рис. 2). Удельное сопротивление и электропроводность были вычислены по вышеописанной методике. Полученные результаты приведены в табл. 2.

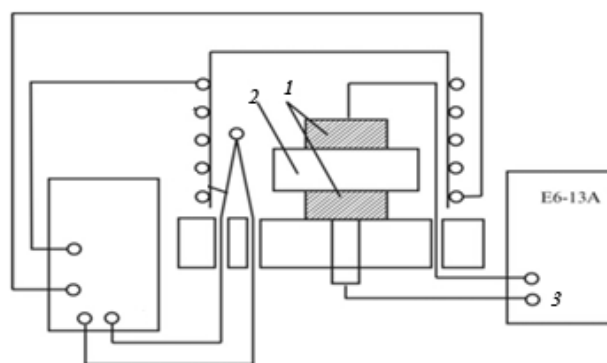


Рис. 2. Устройство для измерения электропроводности твердых образцов: 1 – электроды; 2 – образцы; 3 – тераомметр E6-13A

Таблица 2

**Электропроводность образцов
модифицированной фенолформальдегидной
смолы при различных температурах**

Температура, °C	R , Ом	ρ , Ом·м	λ , См/см
23	10^6	$6.9 \cdot 10^6$	$1.4 \cdot 10^{-10}$
28	$9.8 \cdot 10^5$	$6.76 \cdot 10^6$	$1.47 \cdot 10^{-9}$
33	$9.4 \cdot 10^5$	$6.48 \cdot 10^6$	$1.54 \cdot 10^{-9}$
38	$9.3 \cdot 10^5$	$6.42 \cdot 10^6$	$1.55 \cdot 10^{-9}$
43	$9.2 \cdot 10^5$	$6.35 \cdot 10^6$	$1.57 \cdot 10^{-9}$
48	$9.0 \cdot 10^5$	$6.21 \cdot 10^6$	$1.61 \cdot 10^{-9}$
53	$8.88 \cdot 10^5$	$6.13 \cdot 10^6$	$1.63 \cdot 10^{-9}$
58	$8.81 \cdot 10^5$	$6.08 \cdot 10^6$	$1.64 \cdot 10^{-9}$
63	$8.8 \cdot 10^5$	$6.07 \cdot 10^6$	$1.64 \cdot 10^{-9}$
68	$8.8 \cdot 10^5$	$6.07 \cdot 10^6$	$1.64 \cdot 10^{-9}$
73	$8.8 \cdot 10^5$	$6.07 \cdot 10^6$	$1.64 \cdot 10^{-9}$

Как видно из табл. 2, с повышением температуры с 23 до 53 °C удельная электропроводность образца увеличивается с $1.63 \cdot 10^{-9}$ до $1.4 \cdot 10^{-10}$ См/см, при этом наблюдается незначительное снижение показателя сопротивления (с $6.9 \cdot 10^6$ до $6.12 \cdot 10^6$ См/см).

Результаты и их обсуждение

Электрические свойства диэлектрика характеризуются показателем электрического сопротивления, поэтому выбор диэлектрика определяется зависимостью электрического сопротивления образца от температуры и частоты электри-

ческого поля. В полимерах показатель удельного сопротивления определяется подвижностью несвязанных зарядов в молекуле, и с увеличением температуры рост их подвижности способствует увеличению электропроводности диэлектриков.

Полученные результаты еще раз указывают на возможность регулирования физико-химических свойств, в частности электропроводности фенолформальдегидной смолы, модифицированной ароматическими соединениями, содержащимися в составе газойлевой фракции, в желаемом направлении. В частности, с увеличением температуры с 23 °С (комнатной) до 53 °С наблюдался рост электропроводности исследуемого образца модифицированной смолы, далее с повышением температуры наблюдалась стабилизация, и с ростом температуры до 72 °С электропроводность олигомера практически не менялась и составляла $1.64 \cdot 10^{-9}$ См/см.

Сопоставительным анализом модифицированной и немодифицированной фенолформальдегидных смол, синтезированных при молярном соотношении фенол:формальдегид, равном 1.0:0.8 % мас., установлен относительно невысокий показатель электропроводности немодифицированной смолы ($\lambda = 8.7 \cdot 10^{-7}$ См/см) по сравнению с электропроводностью фенолформальдегидной смолы, модифицированной ароматическими углеводородами газойлевой фракции ($\lambda = 6.9 \cdot 10^{-8}$ См/см) при равном весовом соотношении фенол:ароматические углеводороды, что указывает на снижение электропроводности смолы с введением в макроцепь ароматических фрагментов. Полученные данные позволяют утверждать о перспективности применения модифицированной фенолформальдегидной смолы в качестве изоляционного материала.

Литература

1. Qiang Yin, Ai-juLi, Wei-qiang Wang, Li Gang Xia, Yan-ming Wang. Study on the electrical and mechanical properties of phenol formaldehyde resin/graphite composite for bipolar plate // *Journal of Power Sources*.– 2007.– V.165, №2.– Pp.717-721.
2. Sandhya P.K., Sreekala M.S., Abderrahim Boudenne, Bertrand Garnier, Didier Rouxel, Moothetty Padmanabhan, Nandakumar Kalarikkal, Sabu Thomas. Thermal and electrical properties of phenol formaldehyde foams reinforcing with reduced graphene oxide // *Journal Polymer composite*.– 2020.– V.41, №10.– Pp.4329-4339.
3. Nuruldiyanah Kamarudin, Dayang Radiah Awang Biak, Zurina Zainal Abidin, Francisco Cardona and Salit Mohd Sapuan. Rheological Study of Phenol Formaldehyde Resole Resin Synthesized for Laminate Application // *Materials*.– 2020.– V.13, №11.– P.2578.
4. Ibrahimova M.J., Amirov F.A., Bayramova S.T., Aliyeva N.M., Ibrahimova T.A. Investigation of thermal stability of phenol-formaldehyde resins modified by alkylaromatic hydrocarbons of the gasoil fraction // *Processes of Petrochemistry and oil Refining*.– 2021.– Pp.144-151.
5. Азизов А.Г., Азмамедов Н.Г., Эйвазов Э.З. Синтез феноформолитов на основе легкого газойля каталитического крекинга // *Азербайджанский химический журнал*.– 2005.– №1.– С.29-32.
6. Ибрагимова М.Д., Амиров Ф.А., Байрамова С.Т., Ибрагимова Т.А., Абдуллаева Ф.М. Ионные жидкости в качестве катализатора в процессе синтеза фенолформальдегидной смолы модифицированной ароматическими углеводородами легкого газойля каталитического крекинга // *Journal of Baku Engineering University, Chemistry and Biology*.– 2022.– V.6, №1.– Pp.41-47.
7. Ибрагимова М.Д., Нагиев В.М., Пашаева З.Н. и др. Синтез ионных жидкостей на основе муравьиной и уксусной кислот и физико-химические методы их исследования // *Journal of Qafqaz University, Chemistry and Biology*.– 2016.– №1-2.– С.101-107.

References

1. Qiang Yin, Ai-juLi, Wei-qiang Wang, Li Gang Xia, Yan-ming Wang. [Study on the electrical and mechanical properties of phenol formaldehyde resin/graphite composite for bipolar plate]. *Journal of Power Sources*, 2007, vol.165, no.2, pp.717-721.
2. Sandhya P.K., Sreekala M.S., Abderrahim Boudenne, Bertrand Garnier, Didier Rouxel, Moothetty Padmanabhan, Nandakumar Kalarikkal, Sabu Thomas. [Thermal and electrical properties of phenol formaldehyde foams reinforcing with reduced graphene oxide]. *Journal Polymer composite*, 2020, vol.41, no.10, pp.4329-4339.
3. Nuruldiyanah Kamarudin, Dayang Radiah Awang Biak, Zurina Zainal Abidin, Francisco Cardona and Salit Mohd Sapuan. [Rheological Study of Phenol Formaldehyde Resole Resin Synthesized for Laminate Application]. *Materials*, 2020, vol.13, no.11, p.2578.
4. Ibrahimova M.J., Amirov F.A., Bayramova S.T., Aliyeva N.M., Ibrahimova T.A. [Investigation of thermal stability of phenol-formaldehyde resins modified by alkylaromatic hydrocarbons of the gasoil fraction]. *Processes of Petrochemistry and oil Refining*, 2021, pp.144-151.
5. Azizov A.G., Azmamedov N.G., Eyvazov E.Z. *Sintez fenoformolitov na osnove legkogo gazoylya kataliticheskogo krekinga* [Synthesis of phenoformolites based on light catalytic cracking gas oil]. *Azerbaydzanskiy khimicheskiy zhurnal* [Azerbaijan Chemical Journal], 2005, no.1, pp.29-32.
6. Ibragimova M.D., Amirov F.A., Bayramova S.T., Ibragimova T.A., Abdullaeva F.M. [Ionic liquids as a catalyst in the synthesis of phenol-formaldehyde resin modified with aromatic hydrocarbons of light gas oil for catalytic cracking]. *Journal of Baku Engineering University, Chemistry and Biology*, 2022, vol.6, no.1, pp.41-47.
7. Ibragimova M.D., Nagiev V.M., Pashaeva Z.N. etc. [Synthesis of ionic liquids based on formic and acetic acids and physicochemical methods for their study]. *Journal of Qafqaz University, Chemistry and Biology*, 2016, no.1-2, pp.101-107.

И. П. Воронкова (к.б.н., доц.)¹, Н. В. Винокурова (к.б.н., доц.)¹,
И. В. Михайлова (д.б.н., зав. каф.)¹, К. А. Пупыкина (д.фарм.н., проф.)²
Е. В. Иванова (д.м.н., доц.)¹, Ю. В. Филиппова (к.м.н., доц.)¹, Н. А. Кузьмичева (ст. преп.)¹

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ И ВЫРАЖЕННОСТИ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

¹ Оренбургский государственный медицинский университет Министерства здравоохранения
Российской Федерации, кафедра фармацевтической химии
460000, г. Оренбург, ул. Советская, 6; e-mail: nschustova@mail.ru

² Башкирский государственный медицинский университет Министерства здравоохранения
Российской Федерации, кафедра фармакогнозии с курсом ботаники и основ фитотерапии
450008, г. Уфа, ул. Ленина, 3; e-mail: pupykinaka@gmail.com

I. P. Voronkova¹, N. V. Vinokurova¹, I. V. Mikhailova¹, K. A. Pupykina²,
E. V. Ivanova¹, Yu. V. Filippova¹, N. A. Kuzmicheva¹

ASSESSMENT OF THE CONTENT OF MICROELEMENTS AND THE SEVERITY OF ANTIOXIDANT ACTIVITY OF MEDICINAL PLANTS CONTAINING PHENOLIC COMPOUNDS

¹ Orenburg State Medical University of the Ministry of Health of the Russian Federation
6, Sovetskaya Str., 460000, Orenburg, Russia; e-mail: nschustova@mail.ru

² Bashkir State Medical University of the Ministry of Health of the Russian Federation
3, Lenina Str., 450008, Ufa, Russia; e-mail: pupykinaka@gmail.com

Проведена сравнительная оценка количественного содержания микроэлементов и флавоноидов в 11 видах лекарственного растительного сырья и установлена зависимость антиоксидантной активности растительных экстрактов от содержания исследуемых групп биологически активных веществ. При изучении элементного состава отмечается следующий убывающий ряд их содержания в образцах сырья: Fe>Mn>Zn>Cu>Ni>Cr. Наибольшее содержание флавоноидов отмечено в составе зверобоя продырявленного, бессмертника песчаного. Большинство изученных видов растений обладают достаточно высоким уровнем антиоксидантной активности. Результаты кластерного анализа свидетельствуют о вкладе флавоноидов и микроэлементов в антиоксидантную активность лекарственных растений.

Ключевые слова: антиоксиданты; лекарственное растительное сырье; суммарная антиоксидантная активность; флавоноиды; эссенциальные микроэлементы.

A comparative assessment of the quantitative content of trace elements and flavonoids in 11 types of medicinal plant raw materials was carried out and the dependence of the antioxidant activity of plant extracts on the content of the studied groups of biologically active substances was established. When studying the elemental composition, the following decreasing series of their content in raw material samples is noted: Fe>Mn>Zn>Cu>Ni>Cr. The highest content of flavonoids was noted in the composition of St. John's wort and sandy immortelle. Most of the studied plant species have a fairly high level of antioxidant activity. The results of cluster analysis indicate the contribution of flavonoids and microelements to the antioxidant activity of medicinal plants.

Key words: antioxidants; essential microelements; flavonoids; medicinal plant materials; total antioxidant activity.

Дата поступления 30.10.23

В настоящее время интерес к растительным веществам и препаратам, создаваемым на их основе, увеличивается благодаря как уникальным свойствам фитопрепаратов, так и стремительно развивающимся технологиям исследований в биологии, медицине и производстве лекарственных препаратов. Богатые природные растительные ресурсы России, большой опыт наблюдений и современные научные подходы позволяют с уверенностью рассматривать перспективность этого направления.

Весомую роль в патогенезе многих заболеваний отводят усилению свободно-радикальных реакций и ослаблению антиоксидантной защиты организма, в результате чего развивается оксидативный стресс¹. Свободные радикалы – молекулярные частицы, имеющие непарный электрон на внешней орбите и обладающие высокой реакционной способностью, которая выражается в повреждении белков, нуклеиновых кислот и липидов биологических мембран клеток². Одним из доступных источников антиоксидантов являются лекарственные растения, обладающие рядом биологически важных свойств, в том числе, способностью блокировать свободнорадикальное окисление.

Фармакологические свойства лекарственных растений определяются разнообразными биологически активными веществами (БАВ), которые относятся к различным группам. Флавоноиды – наиболее многочисленный класс природных фенольных соединений, для которых характерно структурное многообразие, высокая и разносторонняя активность³. Их антиоксидантная активность (АОА) осуществляется с помощью различных механизмов, одним из которых является образование комплексов флавоноидов с ионами переходных металлов (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} и др.)⁴. Причем связывание с металлом может, как усиливать, так и снижать активность флавоноидов^{5,6}. Исходя из этого, в данной работе одновременно оценивали количественное содержание микроэлементов, сумму флавоноидов и антиоксидантную активность образцов лекарственных растений. Определение в растительном лекарственном сырье содержания МЭ наряду с флавоноидами является актуальным, исследование позволит получить новую информацию об их химическом составе и антиоксидантной активности.

Целью настоящей работы является анализ зависимости суммарной антиоксидантной активности лекарственного растительного сырья от содержания эссенциальных микроэлементов Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Cr и флавоноидов.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования служили образцы аптечного лекарственного растительного сырья (ЛРС) (ОАО «Красногорсклексредства»): цветки пижмы обыкновенной (*Tanacetum vulgare* L.), цветки календулы лекарственной (*Calendula officinalis* L.), цветки бессмертника песчанного (*Helichrysum arenarium* L.), плоды боярышника кроваво-красного (*Crataegus sanguinea* Pall.), трава зверобоя продырявленного (*Hypericum perforatum* L.), трава тысячелистника обыкновенного (*Achillea millefolium* L.), листья земляники лесной (*Fragaria vesca* L.), трава хвоща полевого (*Equisetum arvense* L.), трава овса посевного (*Avena sativa* L.), которые согласно Государственной Фармакопее РФ XIV издания подлежат стандартизации по содержанию суммы флавоноидов. Также были исследованы плоды черемухи обыкновенной (*Padus avium* Mill.) и листья черной смородины (*Ribes nigrum* L.) как флавоноидсодержащее ЛРС⁷.

Элементный состав лекарственного растительного сырья на содержание Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Cr определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре «Квант 2А» (ООО «Кортэк», Россия)⁸.

Подготовка проб, рабочих растворов, растворов сравнения велась согласно ГОСТ 27995-88, ГОСТ 30692-2000. В качестве пробоподготовки использовали метод сухого озоления, проводимого в соответствии с ГОСТ 26926, с последующим растворением золы в азотнокислом растворе. Масса навески проб составляла 2.0 г, взвешенную с погрешностью $\pm 0,01$ г.

Количественное определение флавоноидов в растительном сырье проводили методом дифференциальной спектрофотометрии (спектрофотометр UV-3600, «Shimadzu», Япония) на основе реакции комплексообразования с алюминия хлоридом. Расчет содержания суммы флавоноидов проводили в пересчете на доминирующий флавоноид и абсолютно сухое сырье по удельному показателю поглощения³.

О выраженности антиоксидантной активности исследуемого растительного сырья судили по его способности ингибировать супероксидрадикал в реакции аутоокисления адреналина в щелочной среде. Антиоксидантную активность исследуемых образцов выражали в процентах ингибирования аутоокисления адреналина, уровень общей антиоксидантной активности свыше 10% считается значимым, что свидетельствует о выраженном антиоксидантном профиле⁹.

Статистическую обработку данных осуществляли методами вариационной статистики из

пакета прикладных программ Microsoft Excel и IBM SPSS Statistics 23 с оценкой различий между средними величинами по t-критерию Стьюдента. Различия считались статистически достоверными при $p < 0.05$. Корреляционный анализ данных проводили с использованием коэффициента ранговой корреляции Спирмена. Мету сходства/различия химического состава исследованных растений определяли иерархическим кластерным анализом с объединением данных по методу Ward's.

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты определения микроэлементов (табл. 1) свидетельствуют о значительных количественных различиях элементного состава исследуемых видов лекарственных растений.

Для большинства изученных видов растений доминирующими элементами минерального состава являются Fe, Mn, Zn. Ряд убывающих концентраций элементов в исследуемых образцах характеризуется следующей закономерностью $Fe > Mn > Zn > Cu > Ni > Cr$.

Содержание Fe в исследованных лекарственных растениях варьировало от 17.52 ± 4.74 до 901.80 ± 17.44 мкг/г и наиболее высокий уровень микроэлемента отмечался в хвоще полевого, землянике, календуле, черной смородине. Более низкие концентрации железа отмечены в плодах боярышника и черемухи. У остальных лекарственных растений содержание железа не превышало 89.20 ± 10.72 мкг/г.

Содержание марганца варьировало в диапазоне от 8.52 ± 0.70 до 144.8 ± 3.32 мкг/г. Наибольшая аккумуляция отмечалась в траве хвоща полевого, в цветках пижмы обыкновенной и траве зверобоя продырявленного (144.76 ± 3.33 , 104.56 ± 1.33 и 64.02 ± 7.22 мкг/г соответственно), наиболее низкая - в плодах боярышника кроваво-красного (8.5 ± 0.7 мкг/г), $p < 0.05$. Установлено, что основными концентраторами цинка и меди являются бессмертник песчаный, календула лекарственная. Так, в цветках бессмертника содержание Zn и Cu составило 35.14 ± 1.2 и 11.72 ± 0.70 мкг/г соответственно, что достоверно ($p < 0.05$) превышало содержание этих МЭ в других растениях, а в цветах календулы - только Cu (13.26 ± 1.01 мкг/г, $p < 0.05$). Хвощ полевой и черная смородина по содержанию Zn и Cu имеют сопоставимые значения. Накопление никеля в исследуемом растительном сырье находилось в пределах 0.31 ± 0.04 - 3.94 ± 0.56 мкг/г, хрома в пределах 0.10 ± 0.04 мкг/г - 3.79 ± 0.59 мкг/г. Накопление хрома и никеля в образцах исследуемого сырья можно оценить как незначительное. Наибольшее содержание хрома установлено в листьях земляники и хвоща поле-

вого, наименьшее у овса посевного. Максимальное содержание никеля в образцах земляники и пижмы, минимальное - в плодах боярышника.

Как было отмечено, для многих растений характерно большое различие между минимальным и максимальным содержанием МЭ. Формирование химического состава растений может быть связано с явлением синергизма и антагонизма между элементами^{10,11}. В частности марганец - активный редокс-компонент ряда ферментов - в составе растений является антагонистом железа, никеля, меди, цинка и, в то же время, синергистом цинка, железа и никеля¹². Для подтверждения значимости соотношений между этими элементами в составе растений был проведен корреляционный анализ. Установленная нами степень корреляции между содержанием элементов в растениях различна и колеблется от очень слабой до сильной. Так, выявлено наличие сильной и средней связи между содержанием Fe и Cr: $r = 0.856$ ($p < 0.01$), Cu и Zn: $r = 0.766$ ($p < 0.01$), Mn и Ni: $r = 0.643$ ($p < 0.05$), Mn и Fe: $r = 0.423$, Mn и Zn: $r = 0.412$, Cr и Ni: $r = 0.433$ ($p < 0.05$). Таким образом, прирост уровня марганца, особенно у хвоща полевого, бессмертника песчаного, пижмы обыкновенной, зверобоя продырявленного при относительно стабильных уровнях цинка, никеля позволяет допустить возможность синергизма данных элементов.

Поскольку ионы переходных металлов проявляют свою биологическую активность в комплексе с флавоноидами^{13,14}, на следующем этапе представлялось важным провести анализ содержания суммы флавоноидов в ЛРС. Количественный анализ суммарного содержания флавоноидов показал, что содержание данных БАВ варьирует в пределах от 0.34 ± 0.02 до 5.41 ± 0.08 % (табл. 2).

Самое высокое содержание флавоноидов среди исследуемых растений отмечено нами в траве зверобоя продырявленного (5.41 ± 0.08 %) и траве бессмертника песчаного (3.98 ± 0.05 %) ($p < 0.05$). Содержание флавоноидов в сырье черемухи обыкновенной, земляники лесной, календулы лекарственной, черной смородины, боярышника кроваво-красного, пижмы обыкновенной имели близкие значения от 2.47 ± 0.08 до 2.94 ± 0.06 %. Наименьшее содержание флавоноидов отмечено в сырье тысячелистника обыкновенного (0.96 ± 0.03 %) и овса посевного (0.34 ± 0.02 %), $p < 0.05$.

Биологическую активность лекарственных растений, как правило, связывают с наличием в их составе полифенольных соединений, характеризующихся достаточно высокими антиоксидантными свойствами^{7,14}. Результаты исследования показали широкий диапазон значений антиокси-

дантной активности растений, максимальное значение было обнаружено в образцах календулы лекарственной, черемухи обыкновенной, смородины черной, земляники лесной (68.04 ± 0.11 , 63.67 ± 0.41 , 57.58 ± 0.30 , 54.29 ± 0.34 соответственно), минимальное – в пробе овса посевного (19.19 ± 1.03). Как видно из табл. 1, смородина черная, является концентратором Fe, Zn, Cu, земляника лесная концентратор Fe, Cr. В механизме антиоксидантного действия флавоноидов важную роль играет возможность флавоноидов хелатировать металлы переменной валентности¹⁵. Известно, что ионы Fe^{2+} способны активировать реакции образования свободных радикалов в биологических системах. Предполагают, что ингибирование таких реакций в результате связывания ионов железа является одним из механизмов антиоксидантного действия.

Компонентный состав таких растений как календула лекарственная, зверобой продырявленный, черемуха, бессмертник песчаный отличается значительным содержанием флавоноидов, высокой АОА и накоплением Cu, Zn. Известно, что в антиоксидантной системе растений помимо ионов Fe^{2+} важную роль выполняют цинк и медь. Хотя цинк не участвует в окислительно-восстановительных реакциях, имея постоянную степень окисления, его функция в качестве антиоксиданта заключается в каталитическом действии фермента Cu/Zn супероксиддисмутазы, защите сульфгидрильных групп белков и регулировании действия металлотioneинов, обладающих металлсвязывающей способностью¹⁶.

Проведенный корреляционный анализ показал наличие связи средней силы: АОА – содержание флавоноидов ($r = 0.362$), АОА – содержание Zn ($r = 0.3$).

На заключительном этапе исследования был применен метод традиционного (рядового) кластерного анализа, который позволил анализировать совокупность всех экспериментальных данных одновременно. В результате были определены группы со специфическим влиянием на признаки, их характеризующие. Для этого были использованы следующие методы решения: определение естественных подмножеств (групп) растений и признаков выявленных подмножеств. После предварительной стандартизации данных был получен вариант кластерных решений методом Ward's. Полученное в результате кластерного анализа микроэлементного состава иерархическое дерево приведено на рис. 1. На нем видно, что на дистанции 20 единиц выборка отчетливо распадается на 2 кластера, различающихся по числу членов.

Первый кластер объединяет большинство растений и включает черемуху, боярышник, смородину, зверобой, тысячелистник, овес, пижму, бессмертник и календулу. Второй кластер значительно меньше по размеру и состоит всего из двух представителей лекарственных растений – хвоща и земляники. Для определения контролируемых выделенными группами растений характеристик была отстроена новая дендрограмма, в основу которой легли признаки – микроэлементный состав, содержание флавоноидов и уровень антиоксидантной активности лекарственных растений. Построенное иерархическое дерево приведено на рис. 2.

Оказалось, что на дистанции 20 единиц все множество из 8 признаков отчетливо делится на две группы или кластера. Первый кластер объединяет Fe, Cr, Ni, Mn, второй кластер – Cu, Zn, АОА и количество флавоноидов. Какое влияние оказывает каждый кластер можно выяснить, анализируя средние значения компонентов, из которых они состоят. Внутри кластера эти признаки могут играть роль синергистов. Характеристики, представленные в разных кластерах, мало зависят друг от друга, либо их влияние может быть отрицательными, тогда они будут играть роль ингибиторов.

Анализируя содержание всех исследуемых показателей можно выделить некоторые виды растительного сырья, отличающиеся накоплением биогенных элементов, флавоноидов и значительной антиоксидантной активностью. Бессмертник песчаный – концентратор Zn, Mn и Cu, зверобой продырявленный – концентратор Mn, Zn и Cu, данные виды характеризуются также значительным содержанием флавоноидов и высокой АОА. Календула лекарственная – концентратор Zn и Cu, характеризуется высокой АОА и средним содержанием флавоноидов. Черемуха обыкновенная и земляника лесная имеют средние значения содержания Mn, Zn и Cu и среднее содержание флавоноидов относительно других видов исследованных растений, но отличаются высокими значениями АОА. Наличие высокой АОА может быть обусловлено совместным действием флавоноидов и МЭ за счет возможности флавоноидов связывать ионы переходных металлов в устойчивые комплексы, тем самым лишая металлы каталитического действия. Пижма обыкновенная и хвощ полевой – концентраторы Mn, Zn и Cu, проявляют достаточно высокую АОА, но содержание флавоноидов в составе пижмы обыкновенной в 3.5 раза выше, чем у хвоща полевого. Возможно, высокая АОА хвоща полевого обусловлена высоким содержанием Mn, Zn. Микроэлементы, концентрируемые лекарственными растениями, часто выполняют роль кофакторов или активаторов ферментов участвующих в метаболизме биологи-

Содержание микроэлементов (мкг/г) в лекарственных растениях, $n=20$

ЛРС	Cu	Zn	Mn	Fe	Cr	Ni
<i>Tanacetum vulgare</i> L.	8.24±0.44	19.38±0.46	104.56±1.32	47.48±3.50	0.17±0.02	3.106±0.1648
<i>Calendula officinalis</i> L.	13.26±1.00	28.78±1.82	20.86±1.32	313.00±20.0	0.70±0.06	0.928±0.1064
<i>Helichrysum arenarium</i> L.	11.72±0.70	35.14±1.24	108.0±3.36	89.20±10.72	0.55±0.08	3.944±0.5648
<i>Crataegus sanguinea</i> Pall.	3.50±0.32	16.42±2.62	8.52±0.70	17.52±4.70	0.19±0.04	0.314±0.0408
<i>Hypericum perforatum</i> L.	5.46±0.39	17.54±1.67	64.02±7.21	48.04±9.24	0.18±0.04	0.868±0.0664
<i>Achillea millefolium</i> L.	5.92±0.33	20.26±0.91	18.58±0.65	68.84±7.15	0.35±0.02	0.796±0.0552
<i>Fragaria vesca</i> L.	4.86±0.36	12.64±0.64	37.70±1.36	826.6±45.28	3.79±0.59	3.186±0.2848
<i>Equisetum arvense</i> L.	5.96±0.28	24.56±0.75	144.8±3.32	901.8±17.44	1.81±0.10	2.388±0.1616
<i>Avena sativa</i> L.	2.96±0.16	17.86±1.40	28.04±2.31	33.48±2.01	0.10±0.03	1.94±0.148
<i>Padus avium</i> Mill	4.30±0.60	19.08±2.34	12.92±1.30	28.22±3.85	0.22±0.03	1.258±0.2536
<i>Ribes nigrum</i> L.	5.76±0.51	27.14±2.59	51.82±2.22	116.62±8.94	0.61±0.08	0.79±0.032

Содержание суммы флавоноидов и уровня антиоксидантной активности лекарственного растительного сырья (%), $n=20$

Лекарственное растительное сырье	Содержание суммы флавоноидов	Уровень суммарной антиоксидантной активности
<i>Tanacetum vulgare</i> L.	2.47±0.08	35.50±0.14
<i>Calendula officinalis</i> L.	2.71±0.03	68.04±0.11
<i>Helichrysum arenarium</i> L.	3.98±0.05	44.72±0.11
<i>Crataegus sanguinea</i> Pall.	2.64±0.02	47.52±0.55
<i>Hypericum perforatum</i> L.	5.41±0.08	44.72±0.11
<i>Achillea millefolium</i> L.	0.96±0.03	38.88±0.24
<i>Fragaria vesca</i> L.	2.92±0.09	54.29±0.34
<i>Equisetum arvense</i> L.	0.70±0.01	45.71±0.45
<i>Avena sativa</i> L.	0.34±0.02	19.19±1.03
<i>Padus avium</i> Mill	2.94±0.06	63.67±0.41
<i>Ribes nigrum</i> L.	2.69±0.03	57.58±0.30

чески активных веществ. При синергическом действии органических метаболитов и сконцентрированных элементов происходит усиление фармакологической активности¹⁷.

Таким образом, все исследуемые виды лекарственных растений в преобладающих концентрациях содержали железо, марганец, цинк, далее в порядке убывания следовали медь, никель, хром. Установлены лекарственные растения, являющиеся концентраторами элементов: Zn и Cu – бессмертник песчаный, календула лекарственная; Fe –

хвощ полевой, земляника лесная, календула лекарственная; Mn – хвощ полевой, пижма обыкновенная, зверобой продырявленный.

Значительный уровень антиоксидантной активности отмечен для растений календула лекарственная, черемуха обыкновенная, смородина черная. Определены растения с высокой АОА, содержанием флавоноидов и микроэлементов (Fe, Mn, Zn, Cu): бессмертник песчаный, зверобой продырявленный, что делает их перспективными для дальнейшего исследования.

Литература

1. Rahman T., Hosen I., Towhidul Islam M.M., Shekhar H.U. Oxidative stress and human health // Adv. Biosci. Biotechnol. – 2012. – V.3. – Pp.997-1019.
2. Нагорная Н.В., Четверик Н.А. Оксидативный стресс: влияние на организм человека, методы оценки // Здоровье ребенка. – 2010. – №2. – С.144-145.
3. Куркин В.А. Флавоноиды лекарственных растений: прогноз антиоксидантной активности // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – №2. – С.517-519.
4. Fernandez M.T., Mira M.L., Florencio M.H., Jennings K.R. Iron and copper chelation by flavonoids: an electrospray mass spectrometry study // J Inorg Biochem. – 2002. – V.92, №2. – Pp.105-111.
5. Jayaprakash S., Ramesh S., Karthikeyan A., Murugappan S., Sidharthan P., Selvaraj S. Transition

References

1. Rahman T., Hosen I., Towhidul Islam M.M., Shekhar H.U. [Oxidative stress and human health]. Adv. Biosci. Biotechnol., 2012, vol.3, pp.997-1019.
2. Nagornaya N.V., Chetverik N.A. Oksidativnyi stress: vliyaniye na organizm cheloveka, metody otsenki [Oxidative stress: impact on the human body, assessment methods]. Zdorov'ye rebenka [Child's Health], 2010, no.2, pp.144-145.
3. Kurkin V.A. Flavonoidy lekarstvennykh rasteniy: prognoz antioksidantnoy aktivnosti [Flavonoids of medicinal plants: forecast of antioxidant activity]. Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya [Modern problems of science and education], 2015, no.2, pp.517-519.
4. Fernandez M.T., Mira M.L., Florencio M.H., Jennings K.R. [Iron and copper chelation by flavonoids: an electrospray mass spectrometry study]. J Inorg Biochem., 2002, vol.92, no.2, pp.105-111.

- Metal Coordination Complexes of Flavonoids: A Class of Better Pharmacological Active Molecules to Develop New Drugs // *Anti-cancer Agents Med. Chem.* – 2023. – V.23, №4. – Pp.417-431.
6. Rodriguez-Arce E, Saldias M. Antioxidant properties of flavonoid metal complexes and their potential inclusion in the development of novel strategies for the treatment against neurodegenerative diseases // *Biomed Pharmacother.* – 2021. – №143. – Art.112236.
 7. Куркин В.А., Куркина А.В., Авдеева Е.В. Флавоноиды как биологически активные соединения лекарственных растений // *Фундаментальные исследования.* – 2013. – №11-9. – С.1897-1901.
 8. ГОСТ 30692-2000 Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Атомно-абсорбционный метод определения содержания меди, свинца, цинка и кадмия. – М.: Издательство стандартов, 2002. – 11 с.
 9. Рябинина Е. И., Зотова Е. Е., Ветрова Е. Н., Пономарева Н.И., Илюшина Т.Н. Новый подход в оценке антиоксидантной активности растительного сырья при исследовании процесса аутоокисления адреналина // *Химия растительного сырья.* – 2011. – №3. – С.117-121.
 10. Валеева Г.Р., Латыпова В.З. Закономерности формирования микроэлементного состава растений на территории г. Казани // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова.* – 2004. – №8. – С.37-39.
 11. Ермохин Ю. И., Синдирева А. В. Взаимосвязи в питании растений. – Омск: Омский ГАУ, 2015. – 200 с.
 12. Ребров В.Г., Громова О.А. Витамины, макро- и микроэлементы. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2008. – 960 с.
 13. Mierziak J., Kostyn K., Kulma A. Flavonoids as important molecules of plant interaction with the environment // *Molecules.* – 2014. – №19. – Pp.16240-16265.
 14. Аммосов А.С., Литвиненко В.И. Фенольные соединения родов (*Glycyrrhiza* L.) и (*Meristotropis* Fisch. et Mey.) // *Хим.-фарм. журн.* – 2003. – Т.41. – С.30-52
 15. Тараховский Ю.С., Ким Ю.А., Абдралилов Б.С. и др. Флавоноиды: биохимия, биофизика, медицина. – Пушино: Synchronobook, 2013. – 303 с.
 16. Харченко В.А., Молдован А.И., Голубкина Н.А., Кошеваров А.А., Карузо Д. Антиоксидантный статус сельдерея (*Apium graveolens* L.) // *Овощи России.* – 2020. – №2. – С.82-86.
 17. Ловкова М. Я., Бузук Г. Н.. Лекарственные растения-концентраторы и сверхконцентраторы меди и ее роль в метаболизме этих видов.// *Прикладная биохимия и микробиология.* – 2011. – Т.47, №2. – С.209-216.
 5. Jayaprakash S., Ramesh S., Karthikeyan A., Murugappan S., Sidharthan P., Selvaraj S. [Transition Metal Coordination Complexes of Flavonoids: A Class of Better Pharmacological Active Molecules to Develop New Drugs]. *Anti-cancer Agents Med. Chem.*, 2023, vol.23, no.4, pp.417-431.
 6. Rodriguez-Arce E., Saldias M. [Antioxidant properties of flavonoid metal complexes and their potential inclusion in the development of novel strategies for the treatment against neurodegenerative diseases]. *Biomed Pharmacother.*, 2021, no.143, art.112236.
 7. Kurkin V.A., Kurkina A.V., Avdeeva E.V. *Flavonoidy kak biologicheski aktivnyye soyedineniya lekarstvennykh rasteniy* [Flavonoids as biologically active compounds of medicinal plants *Fundamental'nyye issledovaniya* [Fundamental Research], 2013, no.11-9, pp.1897-1901.
 8. *GOST 30692-2000 Korma, kombikorma, kombikormovoye syr'ye. Atomno-absorbtsionnyy metod opredeleniya soderzhaniya medi, svintsa, tsinka i kadmiya* [State Standart 30692-2000 Feed, compound feed, compound feed raw materials. Atomic absorption method for determining the content of copper, lead, zinc and cadmium]. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 2002, 11 p.
 9. Ryabinina E.I., Zotova E.E., Vetrova E.N., Ponomareva N.I., Ilyushina T.N. *Novyy podkhod v otsenke antioksidantnoy aktivnosti rastitel'nogo syr'ya pri issledovanii protsessa autookisleniya adrenalina* [A new approach to assessing the antioxidant activity of plant raw materials in the study of the process of autoxidation of adrenaline]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2011, no.3, pp.117-121.
 10. Valeeva G.R., Latypova V.Z. *Zakonomernosti formirovaniya mikroelementnogo sostava rasteniy na territorii g. Kazani* [Patterns of formation of microelement composition of plants on the territory of Kazan]. *Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova* [Bulletin of BSTU im. V.G. Shukhov], 2004, no.8, pp.37-39.
 11. Ermokhin Yu. I., Sindireva A. V. *Vzaimosvyazi v pitanii rasteniy* [Relationships in plant nutrition]: monograph]. Omsk, Omsk State Agrarian University Publ., 2015, 200 p.
 12. Rebrov V.G., Gromova O.A. *Vitaminy, makro- i mikroelementy* [Vitamins, macro- and microelements]. Moscow, GEOTAR-Media Publ., 2008, 960 p.
 13. Mierziak J., Kostyn K., Kulma A. [Flavonoids as important molecules of plant interaction with the environment]. *Molecules*, 2014, no.19, pp.16240-16265.
 14. Ammosov A.S., Litvinenko V.I. *Fenol'nyye soyedineniya rodov (Glycyrrhiza L.) i (Meristotropis Fisch. et Mey.)* [Phenolic compounds of the genera (*Glycyrrhiza* L.) and (*Meristotropis* Fisch. et Mey.)]. *Khim.-farm. zhurnal* [Pharm. Chem. journal], 2003, vol.41, pp.30-52.
 15. Tarakhovsky Yu.S., Kim Yu.A., Abdrasilov B.S. *Flavonoidy: biokhimiya, biofizika, meditsina* [Flavonoids: biochemistry, biophysics, medicine]. Pushchino, Synchronobook, 2013, 303 p.
 16. Kharchenko V.A., Moldovan A.I., Golubkina N.A., Koshevarov A.A., Caruso D. *Antioksidantnyy status sel'dereya (Apium graveolens L.)* [Antioxidant status of celery (*Apium graveolens* L.)]. *Ovoshchi Rossii* [Vegetables of Russia], 2020, no.2, pp.82-86.
 17. Lovkova M. Ya., Buzuk G. N. *Lekarstvennyye rasteniya-kontsentratory i sverkhkontsentratory medi i yeye rol' v metabolizme etikh vidov* [Medicinal plants-concentrators and superconcentrators of copper and its role in the metabolism of these species]. *Prikladnaya biokhimiya i mikrobiologiya* [Applied biochemistry and microbiology], 2011, vol.47, no.2, pp.209-216.

И. Н. Павлова (к.х.н., доц.)^{1,2}, С. Р. Хафизова (к.х.н., доц.)¹, Р. Р. Талипова (к.х.н., доц.)¹

ИЗУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ГРАНУЛИРОВАННОГО ЦЕОЛИТА NaY ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ HCl И NaOH

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра газохимии и моделирования химико-технологических процессов
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: talipova.regina@inbox.ru

² Институт нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра РАН,
лаборатория приготовления катализаторов
450075, г. Уфа, пр. Октября, 141; e-mail: superirina.pavlova@yandex.ru

I. N. Pavlova^{1,2}, S. R. Khafizova¹, R. R. Talipova¹

STUDYING OF THE STABILITY OF GRANULAR ZEOLITE NaY WITH HIGH DEGREE OF CRYSTALLINITY WITH HIERARCHICAL POROUS STRUCTURE IN AQUEOUS SOLUTIONS OF HCl AND NaOH

¹ Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: talipova.regina@inbox.ru

² Institute of Petrochemistry and Catalysis of Ufa Federal Research Center of RAS
141, Prospect Oktyabrya Str., 450075, Ufa, Russia; e-mail: superirina.pavlova@yandex.ru

Исследовано влияние обработок в водных растворах HCl и NaOH на химический и фазовый составы, характеристики пористой структуры и адсорбционные свойства гранулированного цеолита NaY высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой (NaY_{mmm}). Показано, что в процессе обработки материала растворами HCl наблюдается его декатионирование и деалюминирование, степень которых увеличивается при повышении концентрации кислоты с 0.1 до 2.0 М, а также продолжительности обработки с 0.5 до 3 ч, и сопровождается аморфизацией кристаллической решетки цеолита NaY_{mmm}. Обнаружено, что в процессе обработки растворами NaOH вышеупомянутого цеолита наблюдается десилилирование образцов, степень которого увеличивается при повышении концентрации щелочи с 0.1 до 2.0 М и продолжительности обработки с 0.5 до 3 ч, при этом аморфизации его кристаллической решетки не наблюдается.

Ключевые слова: адсорбция CO₂; деалюминирование; декатионирование; десилилирование; кислотная обработка; цеолит Y; щелочная обработка.

The effect of treatments in aqueous solutions of HCl and NaOH on the chemical and phase compositions, characteristics of the porous structure and adsorption properties of granular NaY zeolite with a high degree of crystallinity with a hierarchical porous structure (NaY_{mmm}) was studied. It was shown that during its treatment with HCl solutions, decationization and dealumination of the material are observed, the degree of which increases with increasing acid concentration from 0.1 to 2.0 M, as well as the duration of treatment from 0.5 to 3 hours and is accompanied by amorphization of the NaY_{mmm} zeolite crystal lattice. It was found that during treatment of the above zeolite with NaOH solutions, desilication of the samples is observed, the degree of which increases with increasing alkali concentration from 0.1 to 2.0 M and the duration of treatment from 0.5 to 3 hours, while no amorphization of its crystal lattice is observed.

Key words: acid treatment; adsorption CO₂; alkaline treatment; dealumination; decationization; desilication; zeolite Y.

Дата поступления 21.12.23

В последние годы разработаны способы синтеза различных катион-декационированных форм цеолитов Y, гранулы которых представляют собой единые сростки кристаллов со степенью кристалличности не менее 90% и пористой структурой, состоящей не только из микро-, но и мезо-, а также макропор (цеолиты Y_{mmm})¹⁻³.

Известно, что для модифицирования физико-химических характеристик синтетических цеолитов применяют различные постсинтетические обработки⁴⁻⁹. Возможно термическое, химическое и комбинированное регулирование физико-химических свойств цеолитов, их поверхности и пористой структуры. Одним из известных методов регулирования сорбционных свойств синтетических цеолитов является химическая модификация кислотами и щелочами. Как известно, результаты обработки цеолитов FAU кислотными и основными реагентами зависят от их химического состава, количества обменных ионов, продолжительности и температуры обработки, природы и концентрации реагента, соотношения цеолита и химического модификатора^{10, 11}.

Возникает вопрос: будет ли в условиях таких обработок устойчивой кристаллическая решетка цеолита NaY_{mmm}? Поиску ответа на этот вопрос и посвящена данная работа.

Материалы и методы исследования

Образцы цеолитов и условия обработок

В качестве исходного образца использовали цеолит NaY_{mmm} с диаметром гранул 1.6 мм производства ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов». Для сравнительных экспериментов использовали порошкообразный цеолит NaY того же производителя (далее NaY). На основании ранее проведенных исследований¹² были выбраны следующие условия щелочной и кислотной обработок указанных образцов: концентрации растворов HCl и NaOH – 0.1; 0.5; 1.0 и 2.0 М, температура 70 °С, продолжительность обработки 0.5; 1 и 3 ч.

Методы исследования

Химический состав жидкой фазы и образцов после их перевода в раствор анализировали на пламенном фотометре ПФА-378 и энергодиспер-

сионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-800HS (Shimadzu), снабженным рентгеновской трубкой с родиевым анодом (напряжение 15–50 кВ, ток 20–1000 мкА, вакуум, коллиматор 3–5 мм).

Фазовый состав и степень кристалличности образцов оценивали рентгенографическим методом (РФА). Запись дифрактограмм проводили на дифрактометре Ultima IV «Rigaku» в монохроматизированном CuK α излучении в области углов от 3 до 50 по 2 θ с шагом 0.5 °/мин и временем накопления в каждой точке 2 с. Рентгенофазовый анализ проводили в программе PDXL сопоставлением полученных рентгенограмм с базой данных PDF2.

Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) на электронном микроскопе Hitachi SU8000. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ.

Удельную поверхность по теории БЭТ, объем микро- и мезопор измеряли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на сорбтометре Quantachrome Nova 1200e. Расчеты удельной поверхности проводили методом многоточечной БЭТ. Объем макропор в присутствии мезопор оценивали методом t-Plot. Распределение пор по размеру рассчитывали по модели Баррета-Джойнера-Халенды по ветви десорбции. Суммарный объем макропор размером от 50 нм и более оценивали методом ртутной порометрии на приборе Carlo Erba Porozimetr-2000¹³.

Для оценки адсорбционных характеристик образцов использовали адсорбционные емкости цеолитов по диоксиду углерода (A(CO₂), мг/г), которые определяли в проточном адсорбере при 25 °С при подаче сухих газовоздушных смесей, содержащих 10% об. CO₂. После каждого цикла адсорбции образцы подвергали термической десорбции при 450 °С в атмосфере воздуха в течение 3 ч.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования химического и фазового составов образцов цеолитов NaY и NaY_{mmm} представлены в табл. 1 и на рис.1. Видно, что выбранные для исследования образцы цеолитов NaY и NaY_{mmm} имеют высокую степень кристалличности и фазовую чистоту.

Таблица 1

Химический и фазовый составы образцов цеолитов NaY и NaY_{mmm}

Образец	Химический состав, % мас.			Степень кристалличности, отн. %	Структурный тип цеолита
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂		
NaY	12.4	20.4	67.2	100	FAU
NaY _{mmm}	11.3	23.7	65.0	94	FAU

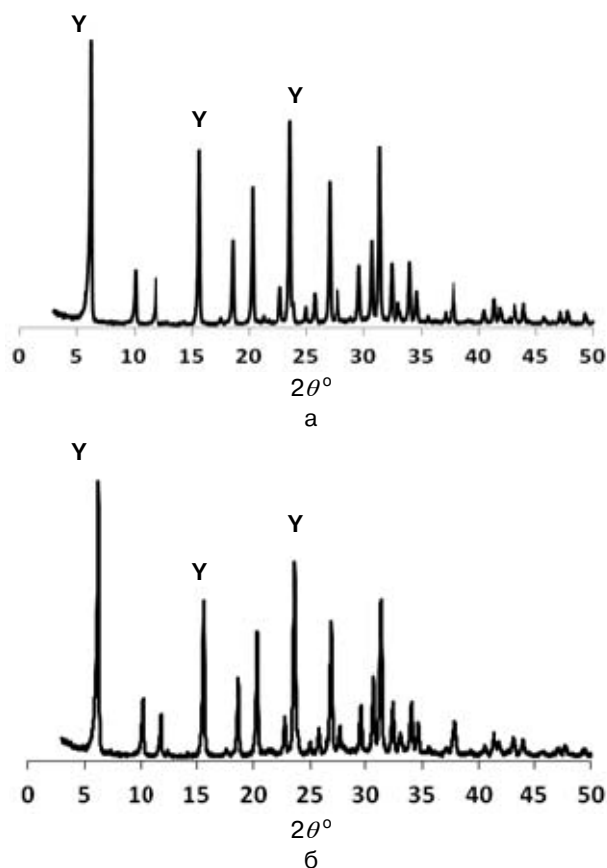


Рис. 1. Рентгенограммы цеолитов: а – NaY; б – NaY_{mmm}

Согласно снимкам СЭМ (рис. 2), полученным при увеличении в 40000 раз, кристаллы цеолита NaY имеют сферическую форму и представляют собой сростки более мелких кристаллов. На снимке гранул цеолита NaY_{mmm} видно, что они представляют собой единый сросток кристаллов различной дисперсности, между которыми формируется вторичная пористая структура.

Результаты определения концентрации натрия, алюминия и кремния в водных растворах HCl после обработки образцов цеолитов NaY и NaY_{mmm} показали наличие в них катионов натрия и алюминия и отсутствие катионов кремния. При увеличении концентрации HCl и времени обработки в указанном выше интервале в раствор переходят все большие количества натрия и алюминия. В табл. 2 представлены степени декатионирования и деалюминирования образцов цеолитов NaY и NaY_{mmm} растворами HCl различной концентрации после их обработки в течение 3 ч.

Полученный результат согласуется с литературными данными¹⁴ и свидетельствует о том, что при кислотной обработке одновременно происходит декатионирование и деалюминирование кристаллической решетки цеолита NaY.

При обработке в тех же условиях цеолита NaY_{mmm} степени декатионирования и деалюминирования ниже, чем в случае цеолита NaY. При этом

заметное деалюминирование кристаллической решетки цеолита NaY_{mmm} наблюдается только при увеличении концентрации раствора HCl до 2.0 М.

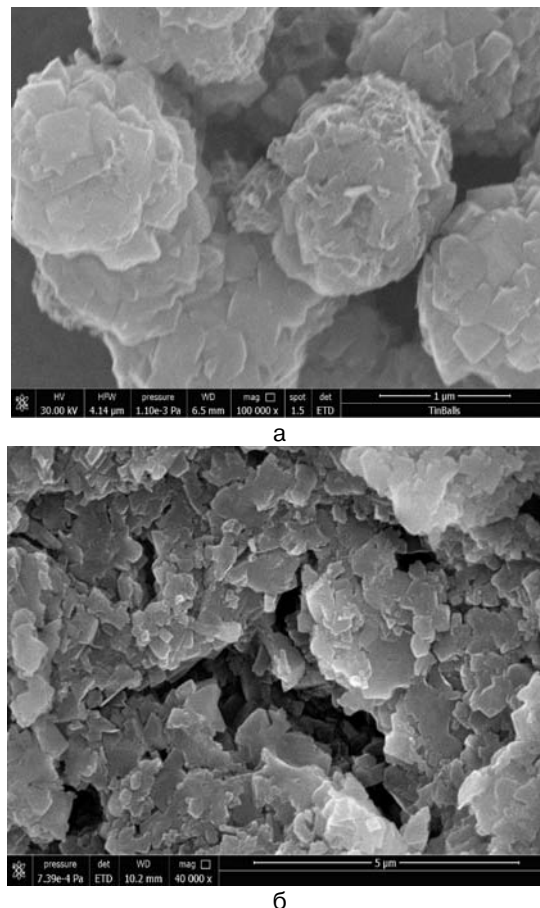


Рис. 2. Изображения СЭМ образцов: а – NaY; б – NaY_{mmm}

Таблица 2
Степени декатионирования и деалюминирования образцов цеолитов NaY и NaY_{mmm} растворами HCl

Образец	Степень декатионирования, α_{Na}	Степень деалюминирования, α_{Al}
NaY	-	-
NaY (0.1 М HCl)	0.48	0.01
NaY (0.5 М HCl)	0.52	0.05
NaY (1.0 М HCl)	0.65	0.25
NaY (2.0 М HCl)	0.72	0.47
NaY _{mmm}	-	-
NaY _{mmm} (0.1 М HCl)	0.30	-
NaY _{mmm} (0.5 М HCl)	0.35	0.02
NaY _{mmm} (1.0 М HCl)	0.42	0.09
NaY _{mmm} (2.0 М HCl)	0.48	0.38

Согласно данным РФА (рис. 3), обработка цеолита NaY 1.0 М водным раствором HCl приводит к его частичной аморфизации.

Таким образом, процесс деалюминирования цеолита NaY, который происходит при обработке растворами 1.0 М и 2.0 М HCl, приводит к разрушению его кристаллической структуры^{15, 16}.

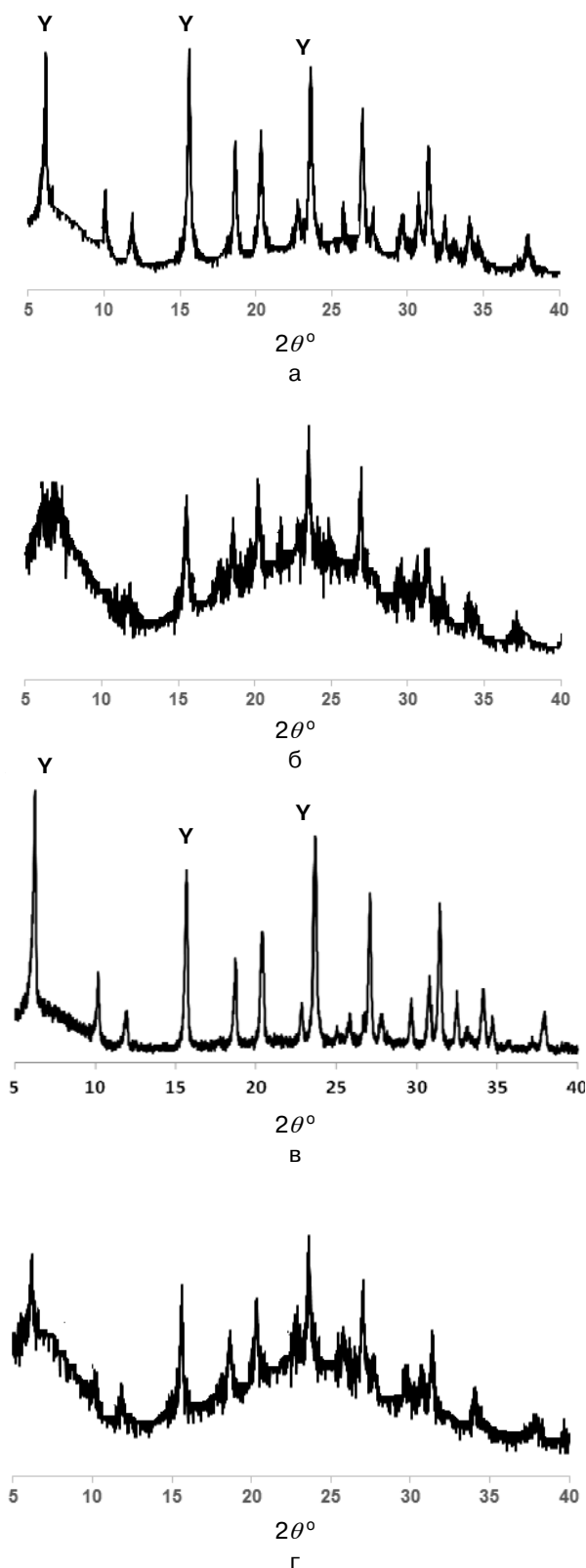


Рис. 3. Рентгенограммы цеолита NaY после кислотной обработки (3 ч) раствором 1.0 М HCl (а) и 2.0 М HCl (б) и цеолита NaY_{mmm} после обработки раствором 1.0 М HCl (в) и 2.0 М HCl (г)

Процесс аморфизации кристаллической структуры гранулированного цеолита NaY_{mmm} наблюдается при обработке более концентрированным раствором 2.0 М HCl.

Характеристики пористой структуры гранулированного цеолита NaY_{mmm} до и после обработки в растворе HCl по данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и ртутной порометрии представлены в табл. 3. Видно, что в результате обработки цеолита в растворах 1.0 и 2.0 М HCl в течение 3 ч величина удельной поверхности исследованных образцов также снижается в 1.4 и 1.8 раза, соответственно; объемы микро- и мезопор уменьшаются в 2.3 и 1.8 раза, соответственно; при этом объем макропор возрастает в 3.6 раза.

Полученные результаты также свидетельствуют об аморфизации кристаллической структуры цеолита NaY_{mmm} и хорошо согласуются с данными рентгенофазового анализа.

Анализ водных растворов NaOH после обработки ими образцов цеолита NaY и NaY_{mmm} показывает отсутствие в них заметных количеств натрия и алюминия. Таким образом, при обработке растворами NaOH ожидаемо не происходит декальцинирование и деалюминирование кристаллической решетки цеолитов NaY и NaY_{mmm}.

Согласно литературным данным, при обработке растворами NaOH может происходить десилилирование цеолитов¹⁷. Действительно, в наших экспериментах после обработки цеолита NaY в растворах 0.1 и 0.5 М NaOH наблюдались небольшие концентрации кремния. После обработки цеолита NaY растворами 1.0 и 2.0 М NaOH содержание в нем кремния уменьшается на 2.2 и 6.3 % мас., соответственно. После обработки цеолита NaY_{mmm} в тех же условиях содержание в нем кремния уменьшается на 0.9 и 4.0 % мас., соответственно. Меньшие степени десилилирования гранулированного образца по сравнению с порошкообразным образцом объясняется меньшей доступностью поверхности кристаллов для щелочного раствора.

По данным РФА (рис. 4) кристаллическая структура цеолитов NaY и NaY_{mmm} после обработки в растворах NaOH разной концентрации сохраняется.

Характеристики пористой структуры гранулированного цеолита NaY_{mmm} до и после обработки в растворе NaOH разной концентрации в течение 3 ч по данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и ртутной порометрии представлены в табл. 4. Видно, что удаление кремния в процессе обработки образцов цеолита растворами NaOH разной концентрации приводит к увеличению количества мезопор с 0.09 до 0.12 см³/г.

Таблица 3

Характеристики пористой структуры образцов цеолита NaY_{mmm} до и после кислотной обработки по данным низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (77 К) и ртутной порометрии

Образец	$S_{БЭТ}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{макро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{общ}}, \text{ см}^3/\text{г}$
NaY _{mmm}	651	0.30	0.09	0.05	0.44
NaY _{mmm} (0.1 М HCl)	636	0.29	0.08	0.07	0.44
NaY _{mmm} (0.5 М HCl)	559	0.22	0.08	0.08	0.38
NaY _{mmm} (1.0 М HCl)	457	0.18	0.06	0.13	0.37
NaY _{mmm} (2.0 М HCl)	355	0.13	0.05	0.18	0.36

Таблица 4

Характеристики пористой структуры образцов цеолита NaY_{mmm} до и после щелочной обработки по данным низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (77 К) и ртутной порометрии

Образец	$S_{БЭТ}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{макро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{общ}}, \text{ см}^3/\text{г}$
NaY _{mmm}	651	0.30	0.09	0.05	0.44
NaY _{mmm} (0.1 М NaOH)	650	0.30	0.10	0.05	0.45
NaY _{mmm} (0.5 М NaOH)	637	0.28	0.10	0.06	0.44
NaY _{mmm} (1.0 М NaOH)	636	0.27	0.11	0.06	0.44
NaY _{mmm} (2.0 М NaOH)	608	0.27	0.12	0.06	0.45

$S_{БЭТ}$ – удельная площадь поверхности по теории БЭТ; $V_{\text{микро}}$ – объем микропор; $V_{\text{мезо}}$ – объем мезопор методом ВЈН; $V_{\text{макро}}$ – объем макропор; $V_{\text{общ}}$ – общий объем пор

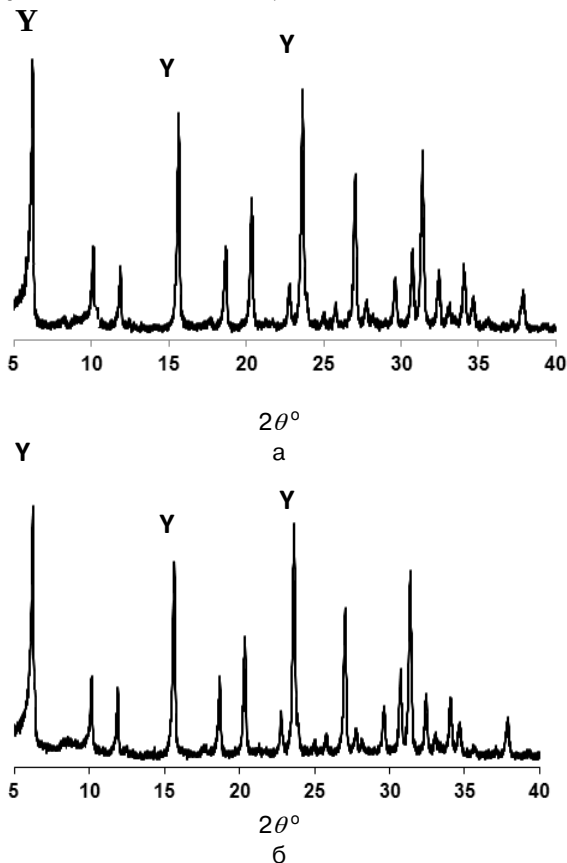


Рис. 4. Рентгенограммы цеолитов после обработки в 2.0 М растворах NaOH (3 ч): а – NaY; б – NaY_{mmm}

Изменение значений адсорбционных емкостей по диоксиду углерода образцов NaY и NaY_{mmm} до и после обработки в течение 0.5 ч растворами HCl разной концентрации представлены на рис. 5.

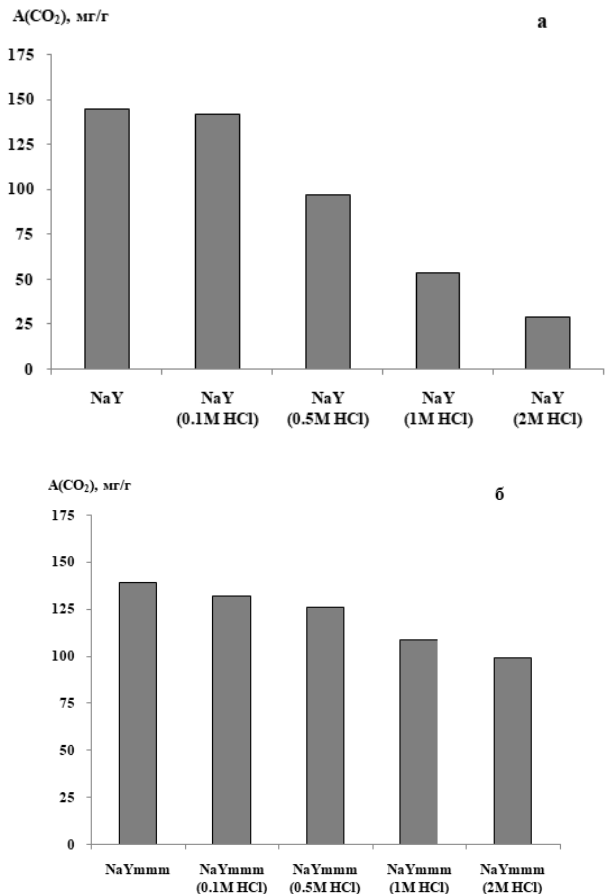


Рис. 5. Влияние кислотной обработки (0.5 ч) на значения адсорбционных емкостей по диоксиду углерода (A(CO₂)) цеолитов: а – NaY; б – NaY_{mmm}

Видно, что обработка цеолитов NaY (рис. 5а) и NaY_{mmm} (рис. 5б) растворами соляной кислоты разной концентрации в течение 0.5 ч приводит к снижению значений адсорбционных емкостей по диоксиду углерода из-за частичного разрушения микропор кристаллической решетки. Следует отметить, что увеличение времени выдержки образцов в растворах кислоты до 3 ч вызывает еще большее снижение адсорбционных емкостей по CO₂ из-за дальнейшего разрушения микропор кристаллической решетки.

При обработке образцов NaY и NaY_{mmm} растворами NaOH разной концентрации в указанных в экспериментальной части условиях значения адсорбционных емкостей по диоксиду углерода изменяются в пределах ошибки измерений.

Литература

1. Travkina O.S., Agliullin M.R., Filippova N.A., Khazipova A.N., Danilova I.G., Grigor'eva N.G., Nama Narender, Pavlov M.L., Kutepov B.I. Template-free synthesis of high degree crystallinity zeolite Y with micro-meso-macroporous structure // *RSC Advances*.– 2017.– V.7, №52.– Pp.32581-32590.
2. Kutepov B.I., Travkina O.S., Agliullin M.R., Khazipova A.N., Pavlova I.N., Bubennov S.V., Kostyleva S.A., Grigor'eva N.G. High-crystallinity granular zeolites of LTA, FAU and MOR structural types with hierarchical porous structure: synthesis and properties // *Petroleum Chemistry*.– 2019.– V.59, №3.– Pp.297-309.
3. Chen L.H., Sun M.H., Wang Z., Yang W., Xie Z., Su B.L. Hierarchically Structured Zeolites: From Design to Application // *Chem. Rev.*– 2020.– V.120, №20.– Pp.11194-11294.
4. Katada N., Kageyama Y., Takahara K., Kanai T., Begum H.A., Niwa M. Acidic property of modified ultra stable Y zeolite: increase incatalytic activity for alkane cracking by treatment with ethylenediaminetetraacetic acid salt // *J. Mol. Cat. A: Chem.*– 2004.– V.211.– Pp.119-130.
5. Yan Z., Ma D., Zhuang J., Liu X., Han X., Chang F., Xu L., Liu Z. On the acid-dealumination of USY zeolite: a solid state NMR investigation // *J. Mol. Cat. A: Chem.*– 2003.– V.194, №1-2.– Pp.153-167.
6. Xin-Mei L., Zi-Feng Y. Optimization of nanopores and acidity of USY zeolite by citric modification // *Catalysis Today*.– 2001.– V.68, №1-3.– Pp.145-154.
7. Triantafillidis C.S., Vlessidis A.G., Evmiridis N.P. Dealuminated H-Y Zeolites: Influence of the Degree and the Type of Dealumination Method on the Structural and Acidic Characteristics of H-Y Zeolites // *Ind. Eng. Chem. Res.*– 2000.– V.39, №2.– Pp.307-319.
8. Verboekend D., Vile G., Perez-Ramirez J. Mesopore Formation in USY and Beta Zeolites by Base Leaching: Selection Criteria and Optimization of Pore-Directing Agents // *Cryst. Growth Des.*– 2012.– V.12, №6.– Pp.3123-3132.
9. Gola A., Rebours V., Milazzo E., Lynch J., Benazzi E., Lacombe S., Delevoye L., Fernandez C. Effect of leaching agent in the dealumination of stabilized Y zeolites // *Microporous Mesoporous Mater.*– 2000.– V. 40, № 1-3. - Pp. 73-83.

Таким образом, глубина процессов декатионирования и деалюминирования образцов NaY и NaY_{mmm}, наблюдаемая в результате обработки их растворами HCl, увеличивается при повышении концентрации кислоты и времени обработки и сопровождается аморфизацией кристаллической решетки цеолитов. При щелочной обработке аморфизации кристаллической решетки цеолитов не наблюдается. Кроме того, кислотная обработка образцов NaY и NaY_{mmm} приводит к снижению значений адсорбционных емкостей по диоксиду углерода из-за частичного разрушения кристаллической решетки микропор.

References

1. Travkina O.S., Agliullin M.R., Filippova N.A., Khazipova A.N., Danilova I.G., Grigor'eva N.G., Nama Narender, Pavlov M.L., Kutepov B.I. [Template-free synthesis of high degree crystallinity zeolite Y with micro-meso-macroporous structure]. *RSC Advances*, 2017, vol. 7, no.52, pp. 32581-32590.
2. Kutepov B.I., Travkina O.S., Agliullin M.R., Khazipova A.N., Pavlova I.N., Bubennov S.V., Kostyleva S.A., Grigor'eva N.G. [High-crystallinity granular zeolites of LTA, FAU and MOR structural types with hierarchical porous structure: synthesis and properties]. *Petroleum Chemistry*, 2019, vol. 59, no.3, pp.297-309.
3. Chen L.H., Sun M.H., Wang Z., Yang W., Xie Z., Su B.L. [Hierarchically Structured Zeolites: From Design to Application]. *Chem. Rev.*, 2020, vol.120, no.20, pp.11194-11294.
4. Katada N., Kageyama Y., Takahara K., Kanai T., Begum H.A., Niwa M. [Acidic property of modified ultra stable Y zeolite: increase incatalytic activity for alkane cracking by treatment with ethylenediaminetetraacetic acid salt]. *J. Mol. Cat. A: Chem.*, 2004, vol.211, pp.119-130.
5. Yan Z., Ma D., Zhuang J., Liu X., Han X., Chang F., Xu L., Liu Z. [On the acid-dealumination of USY zeolite: a solid state NMR investigation]. *J. Mol. Cat. A: Chem.*, 2003, vol.194, no.1-2, pp.153-167.
6. Xin-Mei L., Zi-Feng Y. [Optimization of nanopores and acidity of USY zeolite by citric modification]. *Catalysis Today*, 2001, vol.68, no.1-3, pp.145-154.
7. Triantafillidis C.S., Vlessidis A.G., Evmiridis N.P. [Dealuminated H-Y Zeolites: Influence of the Degree and the Type of Dealumination Method on the Structural and Acidic Characteristics of H-Y Zeolites]. *Ind. Eng. Chem. Res*, 2000, vol. 39, no. 2, pp. 307-319.
8. Verboekend D., Vile G., Perez-Ramirez J. [Mesopore Formation in USY and Beta Zeolites by Base Leaching: Selection Criteria and Optimization of Pore-Directing Agents]. *Cryst. Growth Des*, 2012, vol.12, no.6, pp.3123-3132.
9. Gola A., Rebours V., Milazzo E., Lynch J., Benazzi E., Lacombe S., Delevoye L., Fernandez C. [Effect of leaching agent in the dealumination of stabilized Y zeolites]. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2000, vol.40, no. 1-3, pp. 73-83.

10. Hartman R.L., Fogler H.S. Reaction kinetics and mechanism of zeolite dissolution in hydrochloric acid // *Ind. Eng. Chem. Res.*– 2005.– V.44, №20.– Pp.7738-7745.
11. Hartman R.L., Fogler H.S. Understanding the dissolution of zeolite // *Langmuir*.– 2007.– V.23, №10.– Pp.5477-5484.
12. Khazipova A.N., Travkina O.S., Agliullin M.R., Pavlova I.N., Kutepov B.I., Dyakonov V.A. Modification of the Physicochemical Properties of High-Crystallinity Granular Y Zeolite by Steam Heating and Acid Treatment // *Petroleum Chemistry*.– 2021.– V.61, №3.– Pp.284-291.
13. Gregg S.J., Sing K.S. Adsorption, Surface Area, and Porosity.– London: Academic Press, 1982.– 203 p.
14. Жданов С.П., Хвощев С.С., Смугевич Н.Н. Синтетические цеолиты.– М.: Химия, 1981.– 264 с.
15. Janssen A.H., Koster A.J., Jong K.P. On the shape of the mesopores in zeolite Y: a three-dimensional transmission electron microscopy study combined with texture analysis // *J. Phys. Chem. B*.– 2002.– V.106, №46.– Pp.11905-11909.
16. Senderov E., Halasz I., Olson D.H. On existence of hydroxyl nests in acid dealuminated zeolite Y // *Microporous Mesoporous Mater.*– 2014.– V.186.– Pp.94-100.
17. Su L., Liu L., Zhuang J., Wang H. Creating mesopores in ZSM-5 zeolite by alkali treatment: a new way to enhance the catalytic performance of methane dehydroaromatization on Mo/HZSM-5 catalysts // *Catalysis Letters*.– 2003.– V.91, №3-4.– Pp.155-167.
10. Hartman R.L., Fogler H.S. [Reaction kinetics and mechanism of zeolite dissolution in hydrochloric acid]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, vol.44, no.20, pp.7738-7745.
11. Hartman R.L., Fogler H.S. [Understanding the dissolution of zeolite]. *Langmuir*, 2007, vol.23, no.10, pp.5477-5484.
12. Khazipova A.N., Travkina O.S., Agliullin M.R., Pavlova I.N., Kutepov B.I., Dyakonov V.A. [Modification of the Physicochemical Properties of High-Crystallinity Granular Y Zeolite by Steam Heating and Acid Treatment]. *Petroleum Chemistry*, 2021, vol.61, no.3, pp.284-291.
13. Gregg S.J., Sing K.S. [Adsorption, Surface Area, and Porosity]. London, Academic Press Publ., 1982, 203 p.
14. Zhdanov S.P., Hvoshhev S.S., Smulevich N.N. Sinteticheskie ceolity [Synthetic zeolites]. Moscow, Khimiya Publ., 1981, 264 p.
15. Janssen A.H., Koster A.J., Jong K.P. [On the shape of the mesopores in zeolite Y: a three-dimensional transmission electron microscopy study combined with texture analysis]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, vol.106, no.46, pp.11905-11909.
16. Senderov E., Halasz I., Olson D.H. [On existence of hydroxyl nests in acid dealuminated zeolite Y]. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2014, vol.186, pp.94-100.
17. Su L., Liu L., Zhuang J., Wang H. [Creating mesopores in ZSM-5 zeolite by alkali treatment: a new way to enhance the catalytic performance of methane dehydroaromatization on Mo/HZSM-5 catalysts]. *Catalysis Letters*, 2003, vol.91, no.3-4, pp.155-167.

А. В. Долгих (асп.), Н. Д. Кифель (магистрант),
В. Г. Рябов (д.т.н., проф.), А. Н. Чудинов (к.х.н., доц.)

АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИИ ГУДРОНА *n*-ПЕНТАНОМ И БЕНЗИНОВЫМИ ФРАКЦИЯМИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
кафедра «Химические технологии»
614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29; e-mail: dolgiha96@gmail.com

A. V. Dolgikh, N. D. Kifel, V. G. Ryabov, A. N. Chudinov

APPLICABILITY OF THE *n*-PENTANE/NAPHTA DEASPHALTED OIL AS A FEED FOR THE FLUID CATALYTIC CRACKING UNIT

Perm National Research Polytechnic University
29, Komsomolskiy Prospekt Str., 614990, Perm, Russia; e-mail: dolgiha96@gmail.com

Рассмотрена возможность вовлечения продуктов деасфальтизации в процесс каталитического крекинга (FCC). Поскольку требования к сырью FCC менее жесткие, чем к масляным компонентам предполагается в процессе деасфальтизации заменить пропан на более тяжелые растворители (*n*-пентан, фракция н.к.–80 °С, изомеризат). В этом случае можно будет увеличить выход деасфальтизата, качество которого уже не будет соответствовать требованиям, предъявляемым к остаточным компонентам масел. Однако такой продукт все еще будет пригодным для каталитической переработки с получением светлых фракций. Чтобы оценить возможность получения сырьевых компонентов крекинга, выполнен процесс деасфальтизации гудрона с использованием в качестве растворителей *n*-пентана, прямогонной фракцией н.к.–80 °С и продукта изомеризации, исследованы физико-химические свойства и состав полученных продуктов. По результатам анализа деасфальтизатов установлено, что возможно получение сырья каталитического крекинга, требующего дополнительной переработки (сырье III группы), в то же время использование смеси с полученными добавление таких продуктов (до 30% мас.) к вакуумному газойлю позволяет получать сырье, не требующее предварительной подготовки (сырье I и II группы).

Ключевые слова: гудрон; деасфальтизат; деасфальтизация; изомеризат; каталитический крекинг FCC; *n*-пентан; прямогонная бензиновая фракция; растворители; экстракция.

In this paper deasphalted oil (DAO) is obtained and analyzed in order to be involved as a feedstock for the fluidized catalytic cracking (FCC) process. Since the quality requirements for FCC feed are less stringent, than for the lube base stock, it is proposed to use as a deasphalting solvent heavier than propane hydrocarbons: *n*-pentane, light straight run naphtha (IBP–80 °C), and isomerate. Such solvent replacement leads to the increase of the deasphalted oil yield. In this case obtained DAO is not match to the lube base requirements, but still can be used as the FCC feed. Vacuum residue underwent deasphalting process with *n*-pentane/light straight run naphtha/isomerate to assess the applicability of the obtained DAOs as the FCC feedstock. DAOs analyses results have shown, that such products can be attributed to the III group feedstock, which requires some pretreatment procedures before FCC processing. On the other hand, addition of the such DAO up to 30% wt. to the vacuum gasoil (common FCC feed) gives I or II group feedstock, which can be processed in the FCC unit without any pretreatment.

Key words: deasphalted oil; deasphalting; extraction; Fluid catalytic cracking; isomerate; *n*-pentane; naphtha; solvents; vacuum tower bottoms.

Дата поступления 21.09.23

Таблица 1

Классификация остаточного сырья каталитического крекинга

Показатель	Тип сырья			
	I	II	III	IV
Плотность при 20 °С, кг/м ³	<930	930–970	>970	–
Содержание металлов (V и Ni), г/т	<10	10–30	30–150	>150
Коксуемость по Конрадсону, % мас.	<5	5–10	10–20	>20
Содержание серы, % мас.	0.2–1.5	1.5–3.0	3.0–4.1	–

Углубление переработки нефти является важнейшим направлением в развитии всех нефтеперерабатывающих производств, так как превращение остаточных продуктов в более легкие углеводороды повышает конкурентоспособность предприятия. Самым тяжелым продуктом, получаемым прямой перегонкой нефти является, гудрон, использование которого, как правило, ограничивается установками замедленного коксования и деасфальтизации пропаном с получением компонентов остаточных масел, однако их выход в расчете на исходный гудрон не превышает 35% мас.¹

Анализ запасов пространственного распределения тяжелых нефтей в мире показал, что их наибольшее количество располагается в Канаде, Венесуэле и России². Согласно официальной информации крупнейших российских компаний (Роснефть и Лукойл), в последнее время наблюдается рост добычи такой нефти в России^{3, 4}, поэтому переработка тяжелых нефтей становится актуальным направлением развития этих компаний в будущем.

Процесс деасфальтизации известен достаточно давно, и одним из первых достижений является разработка процесса двухступенчатой деасфальтизации нефтяных в 1964 г.⁵. С тех пор данный процесс постоянно совершенствуется и в направлении изменения условий процесса, качества сырья и типа растворителя, однако большинство усилий направлено на вовлечение деасфальтизата в производство масел⁶. Альтернативным вариантом является использование этого продукта в качестве сырья каталитического крекинга в псевдоожиженном слое (FCC)⁷.

Процесс FCC позволяет получать из тяжелых продуктов дополнительное количество светлых фракций и углеводородных газов. Помимо этого, в настоящее время проводятся исследования по совместной переработке пластиков^{8, 9} и пиролизного масла от шин вместе с вакуумным газойлем¹⁰. Актуальность таких работ заключается в улучшении экологической ситуации, так как частично решается проблема утилизации и накопления производственных отходов¹¹.

Следует отметить, что в настоящее время не каждый продукт соответствует требованиям к качеству сырья процесса FCC (табл. 1¹⁰).

Из литературы известен ряд способов получения деасфальтизата с применением в качестве растворителей более тяжелых, чем пропан, углеводородов, таких как бутан, пентан, гексан, гептан, бензиновые фракции, их смеси, полярные растворители и др.^{12–14}, однако несмотря на высокий выход получаемых продуктов, их применение в качестве компонентов масел не всегда допустимо по причине несоответствия показателей качества имеющимся требованиям.

Целью настоящей работы является изучение свойств продуктов деасфальтизации гудрона с применением в качестве растворителей *n*-пентана и легких бензиновых фракций нефтеперерабатывающего завода ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез», а также оценка возможности использования полученных в данном процессе продуктов в качестве компонентов сырья каталитического крекинга.

Материалы и методы

В качестве объекта исследования использовался гудрон с нефтеперерабатывающего предприятия ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез». Данный продукт получен из смеси Западно-сибирской и Каменноложской нефти. В процессе деасфальтизации экстрагирующими компонентами являлись *n*-пентан и технологические потоки завода: изомеризат и прямогонная бензиновая фракция от начала кипения до 80 °С (нк–80 °С).

Целевой продукт – деасфальтизат в последующих экспериментах был получен в лаборатории по экспериментальной методике при 50 °С в реакторе с мешалкой, подробный способ ведения процесса описан в нашей работе¹⁵.

Гудрон является самым вязким и сильно загрязненным гетероатомными и асфальтено-смолистыми соединениями, а также наиболее высококипящим продуктом (табл. 2), получаемым на установках атмосферно-вакуумной трубчатки (АВТ). Поэтому в чистом виде в качестве сырья FCC он использоваться не может.

По показателям плотности, коксуемости и содержанию металлов гудрон с ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» относится к III типу сырья каталитического крекинга, что говорит о его низкой пригодности при переработке в процессе FCC.

Краткая характеристика растворителей процесса деасфальтизации следующая:

- *n*-пентан марки ч.д.а.;
- изомеризат (изопентан-изогексановая фракция установки изомеризации);
- фракция нк–80 °С (прямогонная бензиновая с блока вторичной ректификации установок АВТ-4,5).

Компонентный состав изомеризата и фракции нк–80 °С был определен на газовом хромато-

Физико-химические характеристики гудрона

Продукт	Плотность, кг/м ³	Динамическая вязкость при 40 °С, Па·с	Коксуемость, % мас.	Зольность, % мас.	Содержание азота, ppm	Содержание серы, % мас.	Содержание Ni и V, г/т
Гудрон с АВТ-1,2	981.2	28.6	13.1	0.11	2649	2.58	80

графе методом имитированной дистилляции SimDis (табл. 3). Плотность сырья и продуктов определяли пикнометрическим методом в соответствии с ГОСТ 3900-87.

Таблица 3

Состав используемых растворителей

Углеводород	Фракция нк-80, % мас.	Изомеризат, % мас.
C ₄	7.0	0.3
C ₅	52.6	35.4
C ₆	40.0	54.0
Метилциклопентан	4.5	3.4
Циклогексан	0.8	5.0
Бензол	1.9	0.0
C ₇₊	0.3	2.0

Динамическую вязкость измеряли с помощью модульного компактного реометра Anton Paar MCR 102 с использованием геометрии пластины-пластина с диаметром 25 мм при скорости вращения 10 об/мин. Значения показателя оценивали при температурах 40, 80 и 100 °С.

Коксуемость по Конрадсону выполняли в соответствии с методом ASTM D 4530-07 на микроанализаторе NMC440 (Normalab).

Содержание серы в нефтепродуктах диагностировали с помощью портативного рентгенофлуоресцентного спектрометра ElvaX по ГОСТ ISO 8754-2013. А содержание азоторганических соединений в гудроне и деасфальтизатах определяли на элементном анализаторе Analytik Jena Multi EA 5000 в соответствии со стандартом ASTM D 5762-08.

Массовое определение ванадия и никеля было проведено энергодисперсным флуоресцентным спектрометром EDX-8100P «Shimadzu».

Групповой состав деасфальтизатов был сделан с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии, которую выполняли на хроматографе Prostar 210 фирмы «Varian» с использованием колонки Varian Microsorb 100-5 Amino 250×4.6 мм (силикагель с привитыми аминопропильными группами), расход элюента – *n*-гексана – 1.0 мл/мин. Концентрация раствора анализируемого вещества в *n*-гексане порядка 0.1% мас.

Результаты и их обсуждение

Деасфальтизация – это процесс избирательного поглощения растворителем легких продуктов, содержащихся в гудроне. Поэтому при малой кратности растворителя к сырью происходит

только небольшое растворение последнего, а по мере увеличения кратности выход деасфальтизата снижается, а его качество улучшается. Дальнейшее увеличение количества растворителя приводит к тому, что часть тяжелых продуктов – в первую очередь смол, оседающих вместе с асфальтенами, переходит в деасфальтизатную часть¹⁶.

В связи с этим первой задачей исследования было выявить зависимость эффективности деасфальтизации от количества растворителя по изменению свойств, полученных деасфальтизатов, а затем определить оптимальное соотношение растворитель/сырье.

По результатам серии экспериментов, при которых объемное соотношение *n*-пентан:гудрон варьировалось от 3:1 до 25:1, установлено, что плотность деасфальтизата снижается с увеличением количества растворителя (рис. 1).

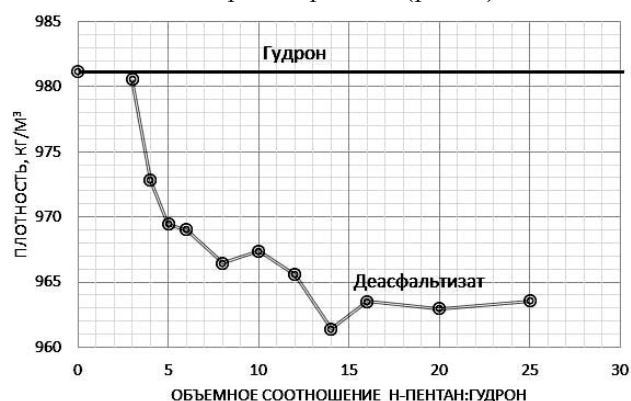


Рис. 1. Изменение плотности деасфальтизата в зависимости от кратности проведения процесса

При объемной кратности *n*-пентан:гудрон, равной 14:1, раствор достигает насыщения, и дальнейшее увеличение количества *n*-пентана приводит к растворению некоторой доли смол в деасфальтизатной фазе. Последнее можно наблюдать по увеличению плотности целевого продукта (рис. 1).

Аналогичный характер носят зависимости коксуемости и вязкости деасфальтизата от объемной кратности растворителя (рис. 2, 3). Исследование вязкостных свойств необходимо для того, чтобы понимать, как на существующем оборудовании каталитического крекинга может измениться гидравлическое сопротивление, возникающее в трубопроводах, реакторе и регенераторе, поскольку реологические свойства оказывают воздействие

на кинетику каталитического крекинга, а также на восстановление катализатора в регенераторе^{17, 18}.

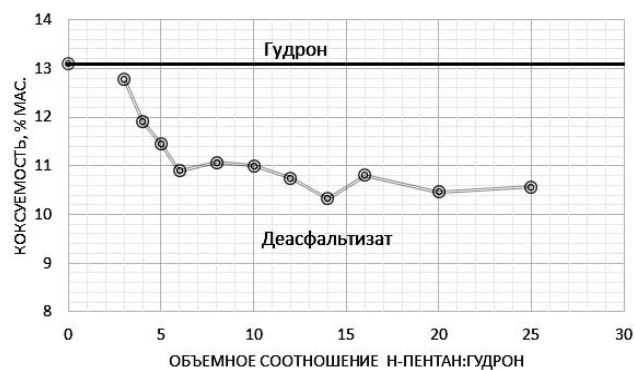


Рис. 2. Изменение коксуемости деасфальтизата в зависимости от кратности растворитель:гудрон

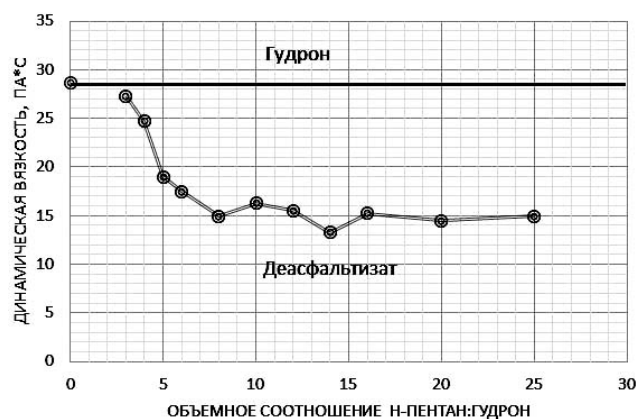


Рис. 3. Изменение вязкости деасфальтизата при 40 °С в зависимости от кратности растворитель:гудрон

Изменение коксуемости деасфальтизата также является ключевым параметром в определении типа сырья крекинга. Этот показатель косвенно указывает на выход продуктов крекинга и на количество гетероатомных соединений в сырье. Чем выше коксуемость, тем содержание последних больше^{5, 12}. Наименьшее значение коксуемости (10,3 % мас.) было достигнуто при кратности *n*-пентан:гудрон, равной 14:1 (рис. 2). По этому показателю деасфальтизат практически соответствует II типу сырья крекинга – коксуемость в пределах 5–10 % мас. (табл. 1).

На основании полученных данных оптимальным диапазоном кратности растворитель:сырье для дальнейших экспериментов принимается (12–16):1. Именно при этих соотношениях система находится максимально близко к зоне насыщения в текущих условиях проведения процесса деасфальтизации в реакторе.

Помимо коксуемости важным параметром сырья FCC является содержание металлов (V и Ni), которые необратимо отравляют катализатор крекинга и вызывают разрушение цеолита¹⁹. Зольность исходного гудрона и продуктов деасфальтизации показывает суммарное содержание

металлов. Установлено, что в процессе деасфальтизации показатель зольности снижается примерно вдвое (рис. 4).

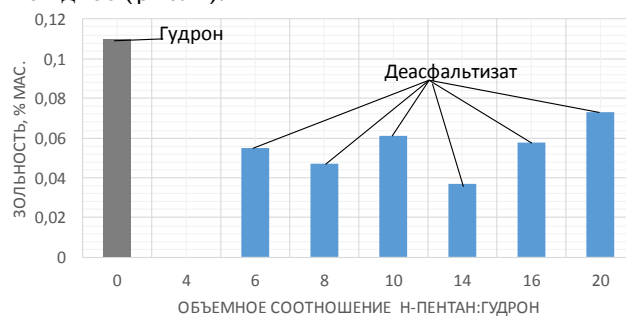


Рис. 4. Изменение показателя зольности в деасфальтизатах по сравнению с гудроном

По результатам рентгенофлуоресцентного анализа деасфальтизата при кратности растворитель:сырье 16:1 можно предположить, что основная часть ванадия и никеля концентрируется в асфальтовой фракции.

Далее в табл. 4 для сравнения приведены анализы: сырья, продуктов деасфальтизации и вакуумного газойля (типичного сырья каталитического крекинга), который относится к I группе сырья каталитического крекинга по содержанию металлов (менее 10 г/т).

Таблица 4

Содержание металлов

Продукт	Сод-е Ni, г/т	Сод-е V, г/т
Асфальт (пентан:гудрон = 16:1)	150	260
Гудрон	30	50
Деасфальтизат (пентан:гудрон = 16:1)	20	30
Вакуумный газойль	<<10	<<10

Важной характеристикой сырья каталитического крекинга является содержание гетеросоединений, которые отравляют катализатор и снижают его активность. Однако эти вещества частично выжигаются при регенерации катализатора, и их негативное влияние на активность не так заметно в сравнении тяжелыми металлами²⁰. Тем не менее, для их полного удаления и восстановления активности катализатора требуется увеличивать температуру и длительность процесса регенерации. Повышается образование коррозионно-активных веществ, таких как сернистый газ, аммиак, цианиды. Все перечисленные компоненты снижают срок службы катализатора и могут привести к его преждевременной замене²¹.

Гетероатомные сернистые и азотистые соединения наиболее часто распределены в более тяжелых фракциях нефти, поэтому логично предположить меньшее содержание этих веществ в деасфальтизате в сравнении с исходным гудроном и асфальтом⁶. Однако по результатам полученных

экспериментов видно, что доля сернистых гетероатомных компонентов сначала увеличивается относительно гудрона, а затем практически не изменяется, в то время как концентрация азотистых снижается на 22% мас. относительно сырья (рис. 5).

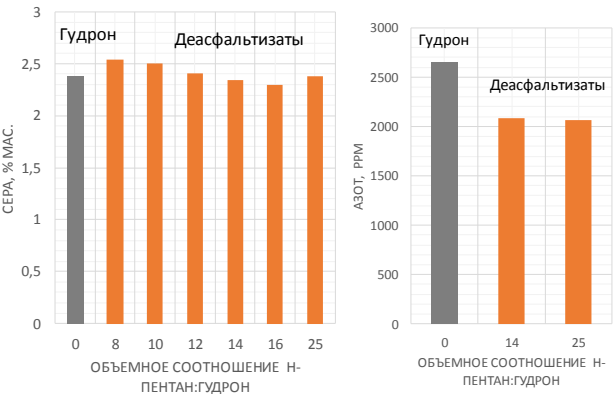


Рис. 5. Изменение содержания гетероатомных соединений азота и серы в продуктах деасфальтизации

В табл. 5 представлено сравнение физико-химических свойств типичного сырья крекинга - вакуумного газойля, а также деасфальтизата, полученного при объемном соотношении *n*-пентан:-гудрон, равным 16:1.

Как видно из таблицы, деасфальтизат ввиду высокого содержания металлов и повышенных вязкостных свойств не рекомендуется использовать в чистом виде как единственное сырье каталитического крекинга, однако смешение деасфальтизата до 36.5% мас. с вакуумным газойлем позволяет получить сырье крекинга, которое относится к I типу сырья по показателям плотности, коксуемости и ко II по содержанию металлов и серы.

Второй задачей исследования являлось определение возможности применения получаемых на предприятии легких бензиновых продуктов в качестве растворителей для процесса деасфальтизации. С этой целью выбраны два растворителя: изо-

меризат и прямогонная фракция нк-80 °С кампании ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез».

Степень оптимального насыщения раствора в процессе деасфальтизации оценивалась по минимальному выходу целевого продукта – деасфальтизата. Массовый выход деасфальтизата и асфальта при различном соотношении растворитель:сырье представлен в табл. 6.

Параметры процесса деасфальтизации были аналогичны условиям деасфальтизации *n*-пентаном: температура 50 °С, избыточное давление 1.1 кгс/см². Наибольший выход асфальтенов наблюдался при следующих соотношениях растворителя к сырью:

- 4:1 – при деасфальтизации фракцией нк-80 °С;
- 5:1 – при деасфальтизации изомеризатом.

Коксуемость деасфальтизата, полученного при использовании изомеризата, составляла 11.5% мас., а на бензиновой фракции нк-80 °С – 11.1% мас. Данные показатели несколько хуже, чем на пентане (10.3% мас.), однако в смеси с вакуумным газойлем также возможно получение сырья каталитического крекинга I и II типа.

Для сравнения качества процесса деасфальтизации был исследован групповой состав полученных деасфальтизатов, обладающих наилучшими показателями, а также приведены данные вакуумного газойля и деасфальтизата, полученного пропановой деасфальтизацией гудрона (табл. 7). Анализ результатов показывает, что при увеличении молекулярной массы растворителя снижается содержание парафино-нафтенных компонентов в деасфальтизате, при этом наблюдается суммарный рост доли полиароматических компонентов, что не является желательным для каталитического крекинга, так как увеличивается содержание коксогенных компонентов²².

Таким образом, в процессе деасфальтизации по мере увеличения кратности растворитель:сырье

Таблица 5

Физико-химические свойства потенциального сырья крекинга

Наименование	Вакуумный газойль	Деасфальтизат (пентан:гудрон = 16:1)
Плотность, кг/м ³	913.1	960.9
Содержание металлов V и Ni, г/т	<10	50
Коксуемость, % мас.	0.32	10.3
Содержание серы, % мас.	2.7	2.38
Содержание азота, ppm	877	2083
Динамическая вязкость при 40 °С, Па·с	0.056	14.8
Динамическая вязкость при 80 °С, Па·с	0.008	0.403

Таблица 6

Выход продуктов в результате деасфальтизации

Соотношение сырье:растворитель		1:1	1:2	1:3	1:4	1:5	1:6	1:8	1:10	1:12	1:14	1:16
нк-80	Деасфальтизат, % мас.	94.81	92.48	88.28	86.67	90.78	92.13	94.81	91.50	89.05	88.82	88.53
	Асфальт, % мас.	5.19	7.52	11.72	13.33	9.22	7.87	5.19	8.50	10.95	11.18	11.47
Изомеризат	Деасфальтизат, % мас.	95.07	92.35	88.63	85.44	80.54	87.94	89.75	88.07	87.23	86.96	86.05
	Асфальт, % мас.	4.93	7.65	11.37	14.56	19.45	12.06	10.24	11.93	12.77	13.04	13.95

Групповой состав исследуемых продуктов

Наименование продукта	Вакуумный газойль	Деасфальтизат (пропан:гудрон)	Деасфальтизат (пентан:гудрон)	Деасфальтизат (фр. нк–80 °С: гудрон)	Деасфальтизат (изомеризат: гудрон)
Парафино-нафтеновые углеводороды	33.0	31.0	17.3	12.9	10.6
Моноциклические арены	29.5	36.2	27.9	32.2	32.4
Полиароматика	37.5	32.7	54.8	54.9	57.0

физико-химические свойства продуктов изменяются нелинейно, поэтому необходимо правильно подбирать условия процесса (количество растворителя, температуру и давление), чтобы получить продукт заданного качества. Преимуществом деасфальтизации на промышленных потоках является высокий выход деасфальтизата – выше чем на пропановой деасфальтизации в 3-4 раза, порядка 80% мас. при несколько худшем качестве самого продукта.

Деасфальтизацией гудрона, полученного из смеси Западносибирской и Каменноложской нефти, возможно получать сырье каталитического крекинга, однако данное сырье будет относиться к III группе сырья крекинга. Поэтому для улучшения качества такого продукта до I и II группы рекомендуется использовать смеси вакуумного газойля и деасфальтизата до 36.5% мас. на *n*-пентане, либо не более 30.0% мас. на изомеризате и фракции нк–80 °С.

Литература

1. Поконова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти.– Л.: Химия, 1980.– 179 с.
2. Ященко И.Г. Ресурсы тяжелых нефтей мира и сравнительный анализ их физико-химических свойств // Геология.– 2012.– №5.– С.47-53.
3. Пресс-релиз: результаты ПАО НК «Роснефть» за 12 мес. 2022 г. // URL: <https://www.rosneft.ru/press/releases/item/214041/>. (Дата обращения: 23.07.2023).
4. Годовой отчет / ПАО «ЛУКОЙЛ».– 2022.– 128 с.
5. А.с. №163698 СССР. Способ двухступенчатой деасфальтизации нефтяных остатков / Золотарев П.А., Герштейн И.А., Кушнир И.Л., Гермаш В.М., Дзюба Н.С., Калантар Н.Г. // Б.И.– 1964.– №13.
6. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. Часть вторая. Физико-химические процессы.– М.: Химия, 2015.– 400 с.
7. Певнева Г.С., Воронцовская Н.Г., Свириденко Н.Н. Термический и каталитический крекинг смесей асфальтены/мальтены // Журнал Сибирского федерального университета. Химия.– 2022.– Т.15, №4.– С.466-475.
8. Чудинов А. Н., Першин Д. В., Сорочан Д. Г., Ахrameев Д. С. Исследование продуктов деасфальтизации гудрона *n*-пентаном и их превращение в процессе FCC // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология.– 2021.– №2.– С.130-143.
9. Рогачева А. А., Хачатуров-Тавризян А. Е. Каталитический крекинг полимерных отходов как способ внедрения циркулярной экономики // Успехи в химии и химической технологии.– 2022.– №2.– С.18-20.
10. Rodriguez E., Roberto Palos, Gutierrez A., Arandes J. M., Bilbao J. Scrap tires pyrolysis oil as a co-feeding stream on the catalytic cracking of vacuum gasoil under fluid catalytic cracking conditions // Waste Management.– 2020.– V.105.– Pp.18-26.
11. Баландина А. Г., Хангильдин Р. И., Ибрагимов И. Г., Мартяшева В. А. Анализ воздействия предприятий нефтехимического комплекса на гидросферу и пути минимизации их негативного влияния // Баш. хим. ж.– 2015.– Т.22, №1.– С.115-126.

References

1. Pokonova Yu.V. *Khimiya vysokomolekulyarnykh soedineniy nefiti* [Chemistry of high molecular weight compounds of petroleum]. Leningrad, Khimiia, 1980. 179 p.
2. Yashchenko I. G. *Resursy tiazhelykh neftey mira i sravnitel'nyi analiz ikh fiziko-khimicheskikh svoystv* [Resources of heavy oils of the world and comparative analysis of their physical and chemical properties.]. *Geologiya* [Geology], 2012, no.5, pp.47-53.
3. *Press-reliz: rezul'taty PAO NK «Rosneft'» za 12 mes. 2022 g.* [Press release: Rosneft's results for the 12 months of 2022]. <https://www.rosneft.ru/press/releases/item/214041/>. (accessed 23.07.2023)
4. *Godovoy otchet PAO «LUKOIL»* [Annual Report PJSC LUKOIL], 2022. 128 p.
5. Zolotarev P.A., Gershtein I.A., Kushnir I.L., Germash V.M., Dziuba N.S., Kalantar N.G. *Sposob dvukhstupenchatoy deasfal'tizatsii neftyanykh ostatkov* [Method of two-stage deasphalting of oil residues]. Patent USSR, no. 163698, 1964.
6. Kapustin V.M., Gureev A.A. *Tekhnologiya pererabotki nefiti. Chast' vtoraya. Fiziko-khimicheskie protsessy* [Oil refining technology. Part two. Physico-chemical processes]. Moscow, Khimiya Publ., 2015, 400 p.
7. Pevneva G.S., Voronetskaya N.G., Sviridenko N.N. *Termicheskiy i kataliticheskiy kreking smesey asfal'teny/mal'teny* [Thermal and Catalytic Cracking of Asphaltenes / Maltenes Mixtures]. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya* [Journal of the Siberian Federal University. Chemistry], 2022, vol.15, no.4, pp.466-475.
8. Chudinov A. N., Pershin D. V., Sorochan D. G., Akhrameev D. S. *Issledovanie produktov deasfal'tizatsii gudrona n-pentanom i ikh prevrashchenie v protsesse FCC* [Vacuum residue *n*-pentane-deasphalting products investigation, and deasphalted oil conversion in the FCC process]. *Vestnik PNIPU. Khimicheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya* [Bulletin of PNIPU. Chemical technology and biotechnology], 2021, no.2, pp. 130-143.
9. Rogacheva A. A., Khachaturov-Tavrizian A. E. *Kataliticheskiy kreking polimernykh otkhodov kak sposob vnedreniya tsirkuliarnoy ekonomiki* [Catalytic cracking of polymer waste as a way to implement a circular economy]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*

12. Ilyin S. O., Ignatenko V. Y., Kostyuk A. V., Levin I. S. Bondarenko G. N. Deasphalting of heavy crude oil by hexamethyldisiloxane: The effect of a solvent/oil ratio on the structure, composition, and properties of precipitated asphaltenes // *Journal of petroleum science and engineering*.– 2022.– V.208.– Pp.109329-109341.
13. Ping-An Du, Man-Nian Ren, Dan Jiang, Zhen-Hui Zhao, Wei-Yong Ying. An experimental study on optimization utilization of deasphalted oil // *Fuel Processing Technology*.– 2012.– V.99.– Pp.64-68.
14. Luo P., Wang X., Gu Y. Characterization of asphaltenes precipitated with three light alkanes under different experimental conditions // *Fluid Phase Equilib. Elsevier B.V.*– 2010.– V.291, №2.– Pp.103-110.
15. Долгих А. В., Рябов В. Г., Чудинов А. Н. Анализ влияния соотношения растворитель:сырье на качество продуктов деасфальтизации гудрона н-пентаном // *Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология*.– 2022.– №4.– С.110-123.
16. Казакова Л. П., Крейн С. Э. Физико-химические основы производства нефтяных масел.– М.: Химия, 1978.– 320 с.
17. Chaiwang P., Chitcharoenyoo H., Piumsomboon P., Chalermnsinuan B. Effect of a pulsating flow on hydrodynamics and fluid catalytic cracking chemical reaction in a circulating fluidized bed riser // *Particuology*.– 2022.– V.67.– Pp.47-56.
18. Gulec F., Erdogan A., Clough P. T., Lester E. Investigation of the hydrodynamics in the regenerator of fluid catalytic cracking unit integrated by chemical looping combustion // *Fuel Processing Technology*.– 2021.– V.223.– Pp.106998-107011.
19. Патент №2624443 РФ. Катализатор для каталитического крекинга углеводородов / Хаяси С., Аракава С., Сакаи С. // Б.И.– 2017.– №28.
20. Задегбейджи Р. Каталитический крекинг в псевдоожиженном слое катализатора.– СПб.: ЦОП «Профессия», 2014.– 384 с.
21. Лучкин Р. С. Коррозия и защита металлических материалов (структурные и химические факторы).– Тольятти: ТГУ, 2017.– 269 с.
22. Дезортцев С. В., Петров А. М. Влияние природы углеводородных растворителей на результаты деасфальтизации гудрона западносибирской нефти // *Баш. хим. ж.*– 2014.– Т.21, №2.– С.28-37.
- [Advances in chemistry and chemical technology], 2022, no.2, pp.18-20.
10. Rodriguez E., Roberto Palos, Gutierrez A., Arandes J. M., Bilbao J. [Scrap tires pyrolysis oil as a co-feeding stream on the catalytic cracking of vacuum gasoil under fluid catalytic cracking conditions]. *Waste Management*, 2020, vol.105, pp.18-26.
11. Balandina A.G., Khangil'din R.I., Ibragimov I.G., Martiasheva V.A. *Analiz vozdeistviya predpriyatiy neftekhimicheskogo kompleksa na gidrosferu i puti minimizatsii ikh negativnogo vliianiya* [Analysis of the influence of the petrochemical complex on the hydrosphere and ways to minimize the negative influence]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2015, vol.22, no.1, pp.115-126.
12. Ilyin S.O., Ignatenko V.Y., Kostyuk A.V., Levin I.S. Bondarenko G.N. [Deasphalting of heavy crude oil by hexamethyldisiloxane: The effect of a solvent/oil ratio on the structure, composition, and properties of precipitated asphaltenes]. *Journal of petroleum science and engineering*, 2022, vol.208, pp.109329-109341.
13. Ping-An Du, Man-Nian Ren, Dan Jiang, Zhen-Hui Zhao, Wei-Yong Ying. [An experimental study on optimization utilization of deasphalted oil]. *Fuel Processing Technology*, 2012, vol.99, pp. 64-68.
14. Luo P., Wang X., Gu Y. [Characterization of asphaltenes precipitated with three light alkanes under different experimental conditions]. *Fluid Phase Equilib*, 2010, vol.291, no.2, pp.103-110.
15. Dolgikh A.V., Ryabov V.G., Chudinov A.N. *Analiz vliianiya sootnosheniya rastvoritel'syr'e na kachestvo produktov deasfal'tizatsii gudrona n-pentanom* [Effect of the solvent-to-feed ratio on the products quality in the process of the vacuum residue deasphalting with n-pentane]. *Vestnik PNIPU. Khimicheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya* [Bulletin of PNIPU. Chemical technology and biotechnology], 2022, no.4, pp. 110-123.
16. Kazakova L. P., Krein S. E. *Fiziko-khimicheskie osnovy proizvodstva neftyanykh masel* [Physico-chemical fundamentals of petroleum oil production]. Moscow, Khimiya Publ., 1978, 320 p.
17. Chaiwang P., Chitcharoenyoo H., Piumsomboon P., Chalermnsinuan B. [Effect of a pulsating flow on hydrodynamics and fluid catalytic cracking chemical reaction in a circulating fluidized bed riser]. *Particuology*, 2022, vol.67, pp.47-56.
18. Gulec F., Erdogan A., Clough P. T., Lester E. [Investigation of the hydrodynamics in the regenerator of fluid catalytic cracking unit integrated by chemical looping combustion]. *Fuel Processing Technology*, 2021, vol.223, pp.106998-107011.
19. Khayasi S., Arakava S., Sakai S. *Katalizator dlya kataliticheskogo krekinga uglevodorodov* [Catalyst for catalytic cracking of hydrocarbons]. Patent RF, no.2624443, 2013.
20. Zadegeidzhi R. *Kataliticheskiiy kreking v psevdoozhizhenom sloe katalizatora* [Fluid Catalytic Cracking]. Saint Petersburg, Profesiya Publ., 2014, 384 p.
21. Luchkin R.S. *Korroziya i zashchita metallicheskih materialov (strukturnye i khimicheskie faktory)* [Corrosion and protection of metallic materials (structural and chemical factors)]. Tol'yatti, TGU Publ., 2017, 269 p.
22. Dezortsev S.V., Petrov A.M. *Vliyanie prirody uglevodorodnykh rastvoriteley na rezul'taty deasfal'tizatsii gudrona zapadnosibirskoy nefti* [The hydrocarbon's solvents nature influence on the results of west Siberian oil tar deasphalting]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2014, vol.21, no.2, pp.28-37.

Г. Р. Хабрат (асп.), К. Г. Карапетян (д.т.н., проф.), Ю. И. Пузин (д.х.н., проф.)

**СВОЙСТВА ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ
КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИБУТАДИЕНА**

Санкт-Петербургский горный университет,
кафедра химических технологий и переработки энергоносителей
199106, Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия, д.2; e-mail: khabrat2022@gmail.com

G. R. Khabrat, K. G. Karapetyan, Yu. I. Puzin

**PROPERTIES OF FERROCENE-CONTAINING
POLYBUTADIENE-BASED POLYMER COMPOSITIONS**

St. Petersburg Mining University
2, 21st Line, 199106, St. Petersburg, Russia; e-mail: khabrat2022@gmail.com

С целью создания эффективного катализатора горения методами смешения и совместной полимеризации получены композиционные материалы на основе гидроксированного форполимера бутадиена и добавок – ферроцена и поли(винилферроцена). Проведена оценка состава и строения полученных полимерных композитов методами гель-проникающей хроматографии и ИК-Фурье-спектроскопии. Показано, что введение ферроцена приводит к существенному увеличению доли средних молекулярных масс полимера и снижению содержания «легких» фракций. Обнаружено, что температура разложения композитов с включением ферроцена снижается, что расширяет возможности их использования как высокоэнергетических композитов.

Ключевые слова: винилферроцен; катализатор горения; перхлорат аммония; ферроцен; энергетический композит.

Горючие композиционные материалы (ГКМ) с низким дымовыделением и высокой скоростью горения находят применение в разных областях промышленности, науки и техники. Основным направлением их совершенствования является повышение скорости горения путем оптимизации их состава.

Как правило, ГКМ содержат около 70–75 % окислителя, 20–25 % металлического компонента и 2–10 % катализатора горения^{1,2}. Они смешиваются с полимерным связующим, затем смесь формуется и полимеризуется с образованием трехмерной эластомерной сетки. Для этих целей часто применяют полибутадиен с концевыми гидроксильными группами³.

В качестве металлической составляющей изучались металлосодержащие наноматериалы^{4,5}, оксиды, хелатные соединения и ферроценсодержащие

In order to create an effective combustion catalyst, composite materials based on hydroxylated butadiene prepolymer and additives – ferrocene and poly(vinylferrocene) – were obtained by mixing and co-polymerization methods. The composition and structure of the resulting polymer composites were assessed using gel permeation chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy. It has been shown that the introduction of ferrocene leads to a significant increase in the proportion of average molecular weights of the polymer and a decrease in the content of «light» fractions. It was found that the decomposition temperature of composites containing ferrocene decreases, which expands the possibilities of their use as high-energy composites.

Key words: ammonium perchlorate; combustion catalyst; energy composite; ferrocene; vinylferrocene.

полимеры⁶. Композиты на основе соединений меди или железа обладают способностью значительно увеличивать скорость горения. Одними из наиболее часто используемых катализаторов благодаря их равномерному распределению и высокой эффективности, являются соединения ферроцена⁷. Показано, что ферроценовые катализаторы и их производные увеличивают скорость горения до 20%.

Работы по использованию самого ферроцена показали его высокую активность как катализатора горения⁸, но его значительная летучесть приводила к сокращению срока хранения и снижению механических и пластических свойств композита⁹. Поэтому основные усилия были сосредоточены на получении новых соединений ферроцена, в том числе олигомерных и полимерных. В таком случае представляется возможным включение ферроцена как катализатора в состав полимерного

Дата поступления 15.01.24

связующего ¹⁰. Однако для обеспечения высокой эффективности горения композитов необходимо обеспечить оптимальное распределение как фрагментов ферроцена, так и полимера в целом. Нужно учитывать также возможные пластифицирующие свойства такой добавки.

В данной работе представлены результаты работ по получению полимерных композиций на основе полибутадиена, содержащего концевые группы, с участием ферроцена, винилферроцена, а также исследованию некоторых их свойств.

Материалы и методы исследования

Исходные вещества

В качестве полимерного связующего использовали смолу промышленного гидроксильированного полибутадиена (НТРВ) с молекулярной массой 6400 ± 500 .

В качестве инициатора применяли пероксид бензоила (ПБ), который дважды перекристаллизовывали из метанола и сушили в вакууме до постоянной массы при комнатной температуре.

Ферроцен (ФЦ) марки «х. ч.» перед применением очищали возгонкой. Винилферроцен (ВФЦ) использовали торговый с содержанием вещества 99.0%, $T_{пл}$ 51°C. Оксид цинка брали реактивный марки «х. ч.». Перхлорат аммония (АП) использовали промышленный, марки «х. ч.» с содержанием основного вещества 99%.

Методика получения композиций

Навеску 0.0465 г ($2 \cdot 10^{-4}$ моль) пероксида бензоила (ПБ) растворяли в бензоле, добавляли 3 г смолы НТРВ и вносили расчетное количество винилферроцена (табл. 1). Для гомогенизации смесь нагревали при перемешивании до 75 °C ^{11, 12}. Полученный раствор продували газообразным азотом в течение суток, затем высаживали в метанол, промывали несколько раз метанолом и сушили в вакууме при комнатной температуре. Готовили несколько образцов, состав которых представлен в табл. 1.

Образцы для испытаний готовили смешением по следующей рецептуре (табл. 2). Для сравнения готовили образцы с оксидом цинка и ферроценом как катализаторами горения.

Полученные образцы характеризовали с помощью ИК-Фурье-спектроскопии, данных термо-

гравиметрического анализа и гель-проникающей хроматографии.

Таблица 1

Состав исходной смеси для синтеза полимерного катализатора

№ обр.	Компоненты смеси, г		
	Пероксид бензоила	Винилферроцен	Смола НТРВ
1	---	0.064	3
2	0.0465	0.064	3
3	0.0465	0.100	3

Таблица 2

Состав смеси для испытаний

№ обр.	Компоненты смеси, % мас.				
	НТРВ	АП	ZnO	НТРВ/ВФЦ	ФЦ
4	10	90	---	---	---
5	10	88	2	---	---
6	10	88	---	---	2
7	10	88	---	2	---

Использовали прибор FT-IR-100 производства компании Perkin Elmer, США.

Гель-хроматографию проводили на приборе фирмы «Waters Alliance GPC/V 2000», оснащенном четырьмя колонками, заполненными стирогелем фирмы «Waters» с размерами пор 103–106, температура разделения 30 °C, элюент – тетрагидрофуран, скорость элюирования 0.5 мл/мин.

Термогравиметрические исследования вели на приборе SDT Q600 производства TA Instruments, USA. Скорость роста температуры 0.5 °C/мин.

Результаты и их обсуждение

Исследование состава образцов, содержащих ферроцен как в самостоятельном, так и связанном виде (ферроцен содержащий полимер), показало, что практически все полосы поглощения в ИК-Фурье спектрах образцов сохраняются (рис. 1, табл. 3). Дополнительные полосы поглощения, связанные с присутствием ферроцена или его фрагментов, в спектре не отмечаются, вследствие, видимо, их невысокого содержания и наложения на сигналы других групп.

Результаты гель-хроматографического анализа образцов полимеров №4 и №6, показывают (рис. 2), что введение винилферроцена как в качестве добавки, так и в качестве сомономеров приводит к существенному увеличению средних молекулярных масс

Таблица 3

Характеристики ИК спектров полученных образцов

№	Характеристика		Волновое число, см ⁻¹				
			Образец			Литературные данные	
	Группа	Колебания	2	1	НТРВ	[11]	[12]
1	ОН	валентные	3570	3561	3540	3300-3400	3268-3347
2	C=C <i>цис</i>	валентные	728	730	735	≈700	716-821
3	C=C <i>транс</i>	валентные	968	968	970	≈970	857-968
4	Винил	валентные	1645	1644	1640	1600-1660	1640
5	C-H насыщ	валентные	3010	3010	2990	-	2926-2990
6	CH ₃	деформационные	1410	1410	1400	-	1425-1450

полимера, причем практически исчезают относительно «небольшие» молекулы сополимера, а вклад более «тяжелых», наоборот, растет^{13, 14}.

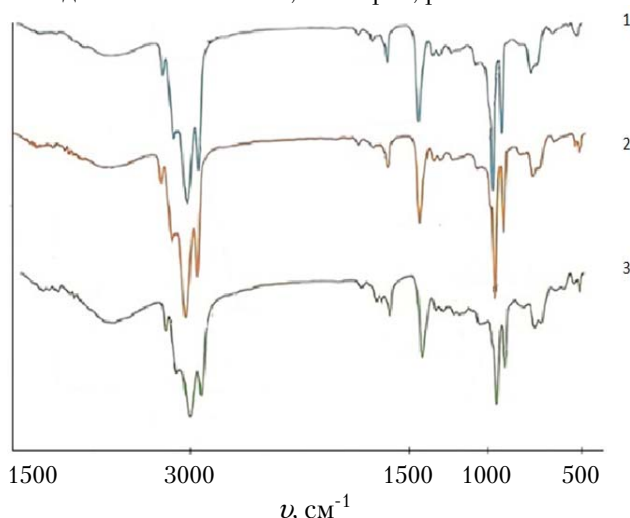


Рис. 1. ИК-Фурье спектры пленочных образцов из хлороформа: 1 – исходного полибутадиена; 2 – образца 1; 3 – образца 2. Номера и состав образцов соответствуют табл. 1

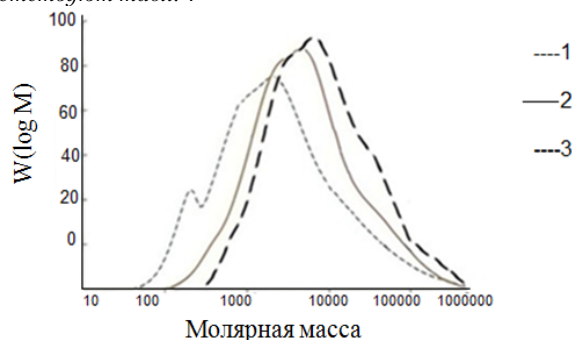


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение образцов полимеров: 1 – №4; 2 – №6; 3 – №7. Номера и состав образцов соответствуют табл. 2

Этот вывод подтверждается значениями молекулярных масс получаемых полимеров (табл. 4). Важно, что, наряду с увеличением молекулярных масс растет и полидисперсность полимеров.

Влияние ферроцена на величину молекулярных масс образующихся полимеров, в частности, ПММА, полученного методом полимеризации в массе, было исследовано ранее¹³. Было показано, что наряду со значительным ускорением процесса полимеризации молекулярная масса не только не уменьшается, но и заметно растет¹⁵. Видимо, это связано с формированием иницирующей системы ферроцен–пероксид бензоила, при иницировании с помощью которой процесс протекает не только по свободно-радикальному, но и по комплексно-радикальному механизму^{16, 17}. При этом происходит взаимодействие ферроцена не только с пероксидом, но и с радикалом роста. В результате протекания совокупности реакций в системе формируются и ведут процесс полимеризации

сразу несколько реакционных центров радикальной природы, приводящих к появлению нескольких экстремумов на кривой молекулярно-массового распределения (рис. 2). Возможность формирования различных «связанных» радикалов подтверждается и квантово-химическими расчетами^{18, 19}. Так называемая «кинетическая неоднородность» реакционных центров при блочной полимеризации в присутствии некоторых металлоценов отмечалась ранее²⁰.

Таблица 4

Среднечисленная (M_N) и среднемассовая (M_W) молекулярные массы, полидисперсность (PDI) полимеров

№ обр.	M_N	M_W	PDI
4	6588	13979	2.24
6	5919	17528	2.92
7	7502	22431	2.99

Номера образцов соответствуют рецептуре в табл. 2

Таким образом, при введении ферроцена и винилферроцена в полимеризуемую композицию происходит формирование нескольких активных центров, ведущих полимеризацию, что и приводит, с одной стороны, к росту молекулярных масс, а с другой стороны – к повышенной полимодальности кривой ММР.

Исследование термических свойств полученных образцов показало, что образец исходной смолы НТРВ разрушается при более высокой температуре, чем образцы, содержащие ферроцен (рис. 3).

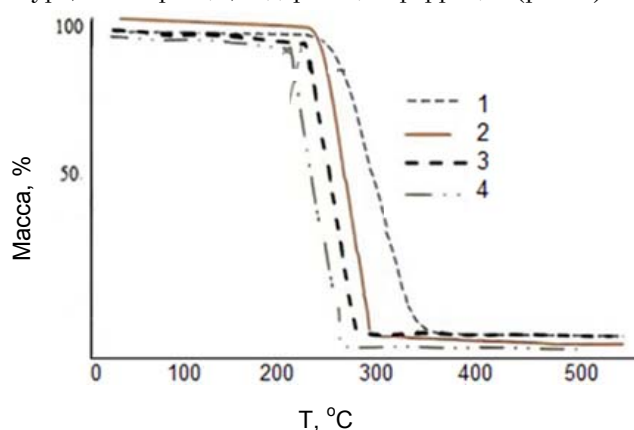


Рис. 3. Термогравиметрические TGA зависимости для образцов: 1 – НТРВ; 2 – НТРВ с оксидом цинка; 3 – ферроцен; 4 – поливинилферроцен

Видно, что наибольшей является температура начала разложения полимерной композиции, не содержащей ферроцен, составляющая 270 °С. Применение в качестве катализатора горения оксида цинка снижает ее до 260 °С, а ферроцена – до 255 °С. Наибольшее снижение температуры начала разложения (до 240 °С) наблюдается для композиции, включающей поливинилферроцен. При этом скорость потери массы сохраняется высокой^{21, 22}. Такое снижение термической стабильности для

данной смеси имеет положительное значение, поскольку увеличивает возможности ее использования среди числа высокоэнергетических композиций, предназначенных для сжигания^{20, 21}. С другой стороны, снижение термостабильности не является в данном случае критичным, так как составляет всего 30 °С и не сказывается на эксплуатационных характеристиках композита²³.

Литература

1. Gao J.M., Wang L., Yu H.J., Xiao A.G., Ding W.B. Recent research progress in burning rate catalysts // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2011. – V.36, №5. – Pp.404-409.
2. Patent USA №3386869. Solid composite propellants containing burning rate catalysts / Joseph G., Klaubert E.C., John S.R. // Оpubл. в 1968.
3. Cho B.S., Noh S.T. Thermal properties of polyurethane binder with 2-(ferrocenylpropyl) dimethylsilane-grafted hydroxyl-terminated polybutadiene // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2011. – V.121, №6. – Pp.3560-3568.
4. Pang W., Li Y., DeLuca L.T., Liang D., Qin Z., Liu X., Xu H., Fan X. Effect of metal nano-powders on the performance of solid rocket propellants: a review // *Nanomaterials*. – 2021. – V.11, №10. – P.2749.
5. Elbasuney S., Yehia M. Ferric oxide colloid: a novel nano-catalyst for solid propellants // *J. Inorganic and Organometallic polymers and materials*. – 2020. – V.30, №3. – Pp.706-713.
6. Gao J., Wang L., Tai Y.L., Wang J., Huo J., Amin A.M., Yu H., Ding W. Study on poly(ferrocenylsilane) and its promotive effect to decomposition of ammonium perchlorate // *J. Propulsion and Power*. – 2011. – V.27, №5. – Pp.1143-1145.
7. Amin B.U., Yu H., Wang L., Fahad S., Nazir A., Haq F., Mahmood S., Uddin M.A., Shen D., Liang R. Synthesis and anti-migration studies of ferrocene-based amides as burning rate catalysts. // *J. Inorganic and organometallic polymers and materials*. – 2021. – V.31, №6. – Pp.2511-2520.
8. Zhang M., Zhao F., Wang Y., Chen X., Pei Q., Xu H., Hao H., Yang Y., Li H. Evaluation of graphene-ferrocene nanocomposite as multifunctional combustion catalyst in AP-HTPB propellant // *Fuel*. – 2021. – V.302. – P.121229.
9. Григорьев Г.С., Салищев М.В., Сенчина Н.П., О применимости способа электромагнитного мониторинга гидроразрыва пласта // *Записки Горного института*. – 2021. – Т.250. – С.492-500.
10. Николаев А.К., Заринова Н.А. Обоснование аналитических зависимостей для гидравлического расчета транспорта высоковязких нефтей // *Записки Горного института*. – 2021. – Т.252. – С.885-895.
11. Vilar W.D., Menezes S.M., Akcelrud L. Characterization of hydroxyl-terminated poly butadiene // *Polymer Bulletin*. – 1994. – V. 33, №5. – Pp. 563-570.
12. Zhou Q., Jie S., Li B.G. Preparation of hydroxyl-terminated polybutadiene with high *cis*-1,4-content // *Industrial engineering chemistry research*. – 2014. – V.53. – Pp.17884-17893.
13. Габдулхаков Р.Р., Рудко В.А., Поваров В.Г., Уголков В.Л., Пягай И.Н., Смышляева К.И. Технология получения нефтяного игольчатого кокса при переработке декантоя с использованием полистирола

Таким образом, поливинилферроцен и смеси на его основе могут выступать в качестве компонентов высокоэнергетических композиций, причем полимер является более эффективной добавкой. Термостабильность композиций несколько снижается, что положительно сказывается на процессе горения такой смеси^{24, 25}.

References

1. Gao J.M., Wang L., Yu H.J., Xiao A.G., Ding W.B. [Recent research progress in burning rate catalysts]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, vol.36, no.5, pp.404-409.
2. Joseph G., Klaubert E.C., John S.R. [Solid composite propellants containing burning rate catalysts]. Patent USA no.3386869, 1968.
3. Cho B.S., Noh S.T. [Thermal properties of polyurethane binder with 2-(ferrocenylpropyl) dimethylsilane-grafted hydroxyl-terminated polybutadiene]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011, vol.121, no.6, pp.3560-3568.
4. Pang W., Li Y., DeLuca L.T., Liang D., Qin Z., Liu X., Xu H., Fan X. [Effect of metal nano-powders on the performance of solid rocket propellants: a review]. *Nanomaterials*, 2021, vol.11, no.10, p.2749.
5. Elbasuney S., Yehia M. [Ferric oxide colloid: a novel nano-catalyst for solid propellants]. *J. Inorganic and Organometallic polymers and materials*, 2020, vol.30, no.3, pp.706-713.
6. Gao J., Wang L., Tai Y.L., Wang J., Huo J., Amin A.M., Yu H., Ding W. [Study on poly(ferrocenylsilane) and its promotive effect to decomposition of ammonium perchlorate]. *J. Propulsion and Power*, 2011, vol.27, no.5, pp.1143-1145.
7. Amin B.U., Yu H., Wang L., Fahad S., Nazir A., Haq F., Mahmood S., Uddin M.A., Shen D., Liang R. [Synthesis and anti-migration studies of ferrocene-based amides as burning rate catalysts]. *J. Inorg. and organomet. polymers and mater.*, 2021, vol.31, no.6, pp.2511-2520.
8. Zhang M., Zhao F., Wang Y., Chen X., Pei Q., Xu H., Hao H., Yang Y., Li H. [Evaluation of graphene-ferrocene nanocomposite as multifunctional combustion catalyst in AP-HTPB propellant]. *Fuel*, 2021, vol.302, p.121229.
9. Grigoriev G.S., Salishchev M.V., Senchina N.P. *O primenimosti sposoba elektromagnitnogo monitoringa gidrоразрыва пласта* [On the applicability of the method of electromagnetic monitoring of hydraulic fracturing]. *Zapiski Gornogo instituta* [Notes of the Mining Institute], 2021, vol.250, pp.492-500.
10. Nikolaev A.K., Zaripova N.A. *Obosnovaniye analiticheskikh zavisimostey dlya gidravlicheskogo rascheta transporta vysokovязkikh neftey* [Justification of analytical dependencies for hydraulic calculation of transport of high-viscosity oils]. *Zapiski Gornogo instituta* [Notes of the Mining Institute], 2021, vol.252, pp.885-895.
11. Vilar W.D., Menezes S.M., Akcelrud L. [Characterization of hydroxyl-terminated poly butadiene]. *Polymer Bulletin*, 1994, vol. 33, no.5, pp. 563-570.
12. Zhou Q., Jie S., Li B.G. [Preparation of hydroxyl-terminated polybutadiene with high *cis*-1,4-content]. *Industrial engineering chemistry research*, 2014, vol.53, pp.17884-17893.
13. Gabdulkhakov R.R., Rudko V.A., Povarov V.G., Ugolkov V.L., Pyagai I.N., Smyshlyaeva K.I. *Tekhnologiya polucheniya neftyanogo igol'chatogo koksa pri pererabot-*

в качестве полимерной мезогенной добавки // АКС Омега. – 2021. – Т.6, №30. – С.19995-20005.

14. Пузин Ю.И., Крайкин В.А., Ионов И.А., Юмагулова Р.Х., Монаков Ю.Б. Влияние добавок ферроцена на молекулярную массу и термостойкость полиметилметакрилата // Высокомолек. соедин. Сер.Б. – 2000. – Т.42, №9. – С.1569-1573.
15. Исламова Р.М., Садыкова Г.Р., Пузин Ю.И., Спирихин Л.В., Крайкин В.А., Монаков Ю.Б. Влияние трехкомпонентной иницирующей системы ферроцен–цирконоцендихлорид–пероксид бензоила на процесс радикальной полимеризации метилметакрилата // Высокомолек. соедин. Сер. Б. – 2008. – Т.50, №5. – С.938-944.
16. Ulitin N.V., Tereshchenko K.A., Friesen A.K., Shiyan D.A., Takhautdinova A.V., Kolesov S.V., Khursan S.L. Modeling of elementary reactions and kinetics of radical-initiated methyl methacrylate polymerization in the presence of ferrocene // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 2018. – V.50. – Pp.742-756.
17. Двойников М.В., Кучин В.Н., Минцаев М.Ш. Разработка вязкоупругих систем и технологии изоляции водоносных горизонтов с аномальными пластовыми давлениями при бурении нефтегазовых скважин // Записки Горного института. – 2021. – Т.247. – С.57-65.
18. Агинец Р.В., Фирстов А.А. Совершенствование метода оценки изгибных напряжений в стенке подземного трубопровода // Записки Горного института. – 2022. – Т.257. – С.744-754.
19. Saravanakumar D., Sengottuvelan N., Narayanan V., Kandaswamy M., Varghese T.L. Burning-rate enhancement of a high-energy rocket composite solid propellant based on ferrocene-grafted hydroxyl-terminated polybutadiene binder // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2011. – V.119, №5. – Pp.2517-2524.
20. Yungmeister D.A., Yacheykin A.I. Rational design justification of the tunnel boring shield executive body for the conditions of the mines of Saint Petersburg Metrostroy // *Journal of Mining Institute*. – 2021. – V.249. – Pp.441-448.
21. Ketova Y.A., Bai B., Khizhnyak G.P., Gladkikh Y.A., Galkin S.V. Testing of preformed particles polymer gel technology on core filtration models to limit water inflows // *Journal of Mining Institute*. – 2020. – V.241. – P.91.
22. Stetukha V.A., Zheleznyak I.I. Methodology for calculating the stability of the polymer operating string in permafrost // *Journal of Mining Institute*. – 2020. – V.241. – P.22.
23. Toib R.R., Zagrivnyi F.A., Mvansa L.R. Results of the study of physical and mechanical properties of polymer-cement compositions with low content of dispersion medium // *Journal of Mining Institute*. – 2003. – V.155, №1. – Pp.36-38.
24. Абрамов В.Я., Алексеев А. И., Бадалянц Х. А. Комплексная переработка нефелин-апатитового сырья. – М.: Металлургия, 1990. – 392 с.
25. Остроушко А.А., Шуберт Л.И., Журавлева Э. и др. Синтез, физико-химические и каталитические свойства перовскитов ABO_3 (где $A=La, Sr, Ag$; $B=Mn, Co, Fe, Cu, Ti, Mo, V$) // *ЖПХ*. – 2000. – Т.73, №8. – С.112.
14. Kraikin V.A., Ionova I.A., Puzin Yu.I., Yumagulova R.Kh., Monakov Yu.B. [The effect of ferrocene additives on the molecular mass and thermal stability of PMMA]. *Polymer Science, Series A*, 2000, vol.42, no.9, pp.1042-1045.
15. Islamova R.M., Sadykova G.R., Puzin Yu.I., Spirikhin L.V., Kraikin V.A., Monakov Yu.B. [Effect of a three-component initiation system ferrocene-zirconocene dichloride-benzoyl peroxide on the free-radical polymerization of methyl methacrylate]. *Polymer Science, Series B*, 2008, vol.50, no.5-6, pp.128-133.
16. Ulitin N.V., Tereshchenko K.A., Friesen A.K., Shiyan D.A., Takhautdinova A.V., Kolesov S.V., Khursan S.L. [Modeling of elementary reactions and kinetics of radical-initiated methyl methacrylate polymerization in the presence of ferrocene]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2018, vol.50, pp.742-756.
17. Dvoynikov M.V., Kuchin V.N., Mintsae M.Sh. *Razrabotka vyazkoupругikh sistem i tekhnologii izolyatsii vodonosnykh gorizontov s anomal'nymi plastovymi davleniyami pri burenii neftegazovykh skvazhin* [Development of viscoelastic systems and technology for isolating aquifers with abnormal formation pressures when drilling oil and gas wells]. *Zapiski Gornogo instituta* [Notes of the Mining Institute], 2021, vol.247, pp.57-65.
18. Aginey R.V., Firstov A.A. *Sovershenstvovaniye metoda otsenki izgibnykh napryazheniy v stenke podzemnogo truboprovoda* [Improving the method for assessing bending stresses in the wall of an underground pipeline]. *Zapiski Gornogo instituta* [Notes of the Mining Institute], 2022, vol.257, pp.744-754.
19. Saravanakumar D., Sengottuvelan N., Narayanan V., Kandaswamy M., Varghese T.L. [Burning-rate enhancement of a high-energy rocket composite solid propellant based on ferrocene-grafted hydroxyl-terminated polybutadiene binder]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011, vol.119, no.5, pp.2517-2524.
20. Yungmeister D.A., Yacheykin A.I. [Rational design justification of the tunnel boring shield executive body for the conditions of the mines of Saint Petersburg Metrostroy]. *Journal of Mining Institute*, 2021, vol.249, pp.441-448.
21. Ketova Y.A., Bai B., Khizhnyak G.P., Gladkikh Y.A., Galkin S.V. [Testing of preformed particles polymer gel technology on core filtration models to limit water inflows]. *Journal of Mining Institute*, 2020, vol.241, P.91.
22. Stetukha V.A., Zheleznyak I.I. [Methodology for calculating the stability of the polymer operating string in permafrost]. *Journal of Mining Institute*, 2020, vol.241, p.22.
23. Toib R.R., Zagrivnyi F.A., Mvansa L.R. [Results of the study of physical and mechanical properties of polymer-cement compositions with low content of dispersion medium]. *Journal of Mining Institute*, 2003, vol.155, no.1, pp.36-38.
24. Abramov V.Ya., Alekseev A.I., Badalians H.A. *Kompleksnaya pererabotka nefelin-apatitovogo syr'ya* [Complex processing of nepheline-apatite raw materials]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1990, 392 p.
25. Ostroushko A.A., Shubert E., Zhuravleva L.I. Synthesis and physicochemical and catalytic properties of perovskites ABO_{3+Y} ($A = La, Sr, Ag$; $B = Mn, Co, Fe, Cu, Ti, Mo, V$). *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2000, vol.73, no.8, pp.1383-1392.

Н. Д. Минченков (студ.), С. К. Чуракова (д.т.н., проф.)

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И КОНВЕКТИВНОГО ТЕПЛООБМЕНА В ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ КООРДИНАТ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра нефтехимии и химической технологии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: nminch02@mail.ru

N. D. Minchenkov, S. K. Churakova

DIFFERENTIAL EQUATION OF THERMAL CONDUCTIVITY AND CONVECTIVE HEAT TRANSFER IN A CYLINDRICAL COORDINATE SYSTEM

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: nminch02@mail.ru

Представлен алгоритм вывода основного дифференциального уравнения теплопроводности неподвижной среды в цилиндрической системе координат. Известны варианты данного уравнения для одно- и двумерных осесимметричных температурных полей. В данной работе показан наиболее общий вид данного уравнения для трехмерного поля и доказана тождественность двух уравнений в разных системах координат. На примере одномерного углового поля получены интегральные уравнения теплопроводности для трех видов одномерных температурных полей по направлениям. Обоснована применимость дифференциального уравнения в цилиндрических координатах для описания теплопроводности плоской стенки. Для случая движущегося потока жидкости выведено дифференциальное уравнение конвективного теплообмена и уравнение сплошности и неразрывности потока в цилиндрических координатах.

Ключевые слова: декартовы координаты; дифференциальное уравнение теплопроводности; конвективный теплообмен; температурное поле; теплопроводность неподвижной среды; уравнение Лапласа; уравнение сплошности и неразрывности потока; уравнение Фурье; цилиндрическая система координат.

Адекватное описание явлений теплопередачи является очень важной задачей¹ как с теоретической позиции, так и с точки зрения практического использования теплообменного и другого технологического оборудования. Теплопередача посредством теплопроводности в неподвижной среде описывается основным дифференциальным

The paper considers the derivation of the basic differential equation of thermal conductivity of a stationary medium in a cylindrical coordinate system. The sources mainly contain variants of this equation for one- and two-dimensional axisymmetric temperature fields. In this paper, the most general form of this equation for a three-dimensional field is obtained and the identity of the two equations in different coordinate systems is shown, which confirms the fundamental reliability and applicability of the obtained equation. An example of a one-dimensional angular field and integral equations of thermal conductivity for three types of one-dimensional temperature fields in directions are also given. The applicability of the differential equation in cylindrical coordinates to describe the thermal conductivity of a flat wall is shown. The differential equation of convective heat transfer and the equation of continuity and continuity of the flow in cylindrical coordinates are also given.

Key words: Cartesian coordinates; convective heat transfer; cylindrical coordinate system; differential equation of thermal conductivity; Fourier equation; Laplace equation; temperature field; the equation of continuity and continuity of the flow; thermal conductivity of a stationary medium.

уравнением теплопроводности, которое в наиболее общем виде выглядит так:

$$\frac{\partial(\rho c t)}{\partial \tau} = \frac{\partial \left(\lambda \frac{\partial t}{\partial x} \right)}{\partial x} + \frac{\partial \left(\lambda \frac{\partial t}{\partial y} \right)}{\partial y} + \frac{\partial \left(\lambda \frac{\partial t}{\partial z} \right)}{\partial z} + F \quad (1)$$

где $F = F(x, y, z)$ – плотность тепловых источников.

Дата поступления 18.01.24

При $\lambda, \rho, c = \text{const}$ данное уравнение переходит в уравнение (2)²:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \nabla^2 t \quad (2),$$

где $a = \lambda / (\rho c)$ – коэффициент температуропроводности.

Данное уравнение является универсальным в фундаментальном смысле, поскольку может быть получено не только в скалярной форме при выделении элементарного объема в виде прямоугольного параллелепипеда, но и векторной – при выделении объема произвольной формы. Однако аналитическое решение из него возможно получить только для одномерного поля. Таким способом удается получить уравнение теплопроводности плоской стенки в интегральной форме, но невозможно получить уравнение теплопроводности цилиндрической стенки, так как в декартовых координатах температурное поле не является одномерным даже при допущении, что температура меняется только по толщине стеки. Для получения интегрального уравнения теплопроводности цилиндрической стенки применялось уравнение Фурье в своем исходном виде.

Материалы и методы

При описании процессов в цилиндрических телах, в том числе центрально-симметричных полей, уместно использовать цилиндрическую систему координат³. Рассмотрим модель элементарного объема, представленную на рис. 1.

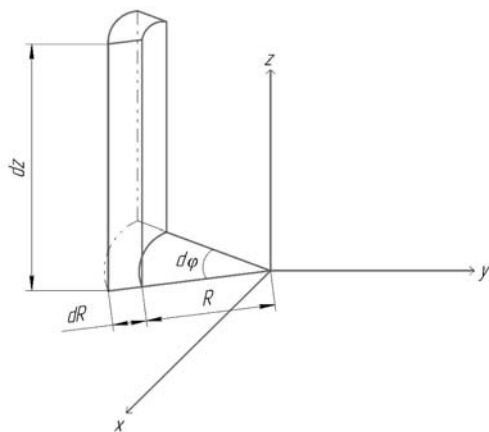


Рис. 1. Элементарный цилиндрический объем

Выделим входящие в элементарный объем и выходящие из него тепловые потоки по каждому из трех направлений: радиальному, вертикальному и угловому, и найдем их разности из уравнения Фурье. Учитывая выражение для градиента в цилиндрических координатах, изменение сечения потока в

радиальном направлении, а также пренебрегая бесконечно малыми слагаемыми более высокого порядка, получаем такую сумму изменений тепловых потоков по всем трем направлениям:

$$\begin{aligned} \sum dQ = dQ_z + dQ_\phi + dQ_R = & \lambda \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} R dR dz d\phi d\tau + \\ & + \lambda \frac{\partial^2 t}{\partial R^2} R dR d\phi dz d\tau + \frac{\lambda}{R} \cdot \frac{\partial^2 t}{\partial \phi^2} d\phi R dR dz d\tau + \lambda dt d\phi dz d\tau \end{aligned} \quad (3)$$

Приравнивая это к изменению температуры элементарного объема $R dR d\phi dz$ за время $d\tau$ и сокращая одинаковые множители, получаем:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \cdot \left[\frac{\partial^2 t}{\partial z^2} + \frac{1}{R^2} \cdot \frac{\partial^2 t}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \cdot \frac{\partial t}{\partial R} \right] \quad (4)$$

Данное выражение является основным дифференциальным уравнением теплопроводности неподвижной среды в цилиндрических координатах и связывает временное и конвективное (за счет изменения пространственной координаты)⁴ приращение температуры. Для стационарного процесса теплопередачи оно переходит в уравнение (5):

$$\frac{\partial^2 t}{\partial z^2} + \frac{1}{R^2} \cdot \frac{\partial^2 t}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \cdot \frac{\partial t}{\partial R} = 0, \quad (5)$$

что является уравнением Лапласа в цилиндрических координатах⁵. Таким образом, данное уравнение равносильно стационарному варианту уравнения (2), а значит верно.

Результаты и их обсуждение

Ранее говорилось, что уравнение (1) и его частный случай (2) не позволяют получить аналитическое решение для стационарной теплопроводности цилиндрической стенки при условии, что температура меняется только по толщине, поскольку в этом случае температурное поле не является одномерным в декартовых координатах. В свою очередь уравнение (5) позволяет сделать это, так как в цилиндрической системе поле будет одномерным. Переходя к полным дифференциалам, получаем:

$$\frac{dt}{dR} = -R \frac{d^2 t}{dR^2}$$

Решением данного дифференциального уравнения будет выражение:

$$t = C_1 \ln R + C_2 \quad (6)$$

Данное выражение является уравнением теплопроводности цилиндрической стенки для одномерного радиального температурного поля в интегральной форме.

В литературе встречается информация о применении цилиндрической системы координат для частных случаев решения задач о распределении температур в цилиндрических телах, однако во многих из них рассматриваются только одномерные радиальные или двумерные (осесимметричные, по радиальному и линейному направлениям) поля⁶⁻⁸, поскольку такие ситуации действительно очень распространены в промышленной практике. При этом температура принимается не зависящей от угла. Однако в некоторых случаях наблюдается также зависимость температуры от угловой координаты. В качестве примера можно привести трубопровод с греющими кабелями или коаксиальными нагревателями⁹. Иногда греющие кабели намотаны на трубы по спирали, и тогда температурное поле становится трехмерным (приходится также учитывать плотность источников тепла). В самом простом случае один греющий кабель проложен вдоль стенки трубы соосно (рис. 2)¹⁰.

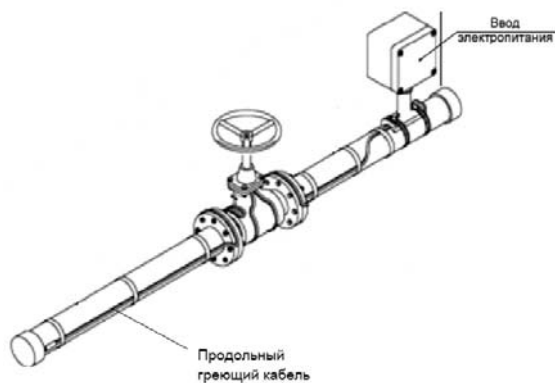


Рис. 2. Трубопровод с соосным греющим кабелем

В этом случае из выражения (5) получаем линейное уравнение зависимости температуры от угла:

$$t = C_1\varphi + C_2 \quad (7)$$

Линейное убывание температуры должно наблюдаться на отрезке $[0; \pi]$ в обоих направлениях от источника тепла. Отметим, что данное уравнение учитывает лишь теплопроводность самой стенки, но не учитывает конвективную передачу тепла в среде теплоносителя внутри данной трубы, а также излучение, а значит справедливо только для пустой трубы, для которой также можно пренебречь теплопередачей за счет излучения.

Добавим, что основное дифференциальное уравнение теплопроводности, полученное в цилиндрических координатах, также может быть применено к стационарному режиму теплопроводности плоской стенки для случая, когда температура меняется по толщине. Необходимо рассмотреть слу-

чай, когда направление температурного градиента параллельно оси z (ось перпендикулярна плоскости стенки). Интегрируя уравнение (5), получаем

$$t = C_1z + C_2, \quad (8)$$

то есть то же самое уравнение теплопроводности плоской стенки, которое следует из дифференциального уравнения в декартовых координатах.

Следует отметить, что пока нами была рассмотрена теплопроводность только неподвижной среды, а перевод уравнения конвективной теплопроводности в цилиндрические координаты для цилиндрических потоков также уместен¹¹. В газовой и нефтедобыче важной задачей является установление распределения температур в цилиндрическом потоке газа либо смеси жидкостей¹² в скважине, в общей технологической практике также необходимо знать распределение температур в потоке жидкости в трубах теплообменников и реакционных аппаратов.

Рассматривая ту же самую модель элементарного цилиндрического объема, что и для неподвижной среды, получаем дифференциальное уравнение конвективного теплообмена:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \cdot \left[\frac{\partial^2 t}{\partial z^2} + \frac{1}{R^2} \cdot \frac{\partial^2 t}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \cdot \frac{\partial t}{\partial R} \right] - \left[\frac{\partial(w_z t)}{\partial z} + \frac{\partial(w_R t)}{\partial R} + \frac{1}{R} \cdot \frac{\partial(w_\varphi t)}{\partial \varphi} + \frac{w_R t}{R} \right] \quad (9)$$

Массы жидкости, входящей в элементарный объем по направлению R за время $d\tau$ и выходящей из него с противоположной стороны, с учетом изменения сечения потока, равны соответственно:

$$M_R = \rho w_R R d\varphi dz d\tau$$

$$M_{R+dR} = \left(\rho w_R + \frac{\partial(\rho w_R)}{\partial R} dR \right) (R + dR) d\varphi dz d\tau$$

Приращение массы жидкости по направлению R составит

$$dM_R = M_R - M_{R+dR} = -\rho w_R dR d\varphi dz d\tau - \frac{\partial(\rho w_R)}{\partial R} R dR d\varphi dz d\tau - \frac{\partial(\rho w_R)}{\partial R} (dR)^2 d\varphi dz d\tau \approx -\rho w_R dR d\varphi dz d\tau - \frac{\partial(\rho w_R)}{\partial R} R dR d\varphi dz d\tau,$$

поскольку слагаемое $-\frac{\partial(\rho w_R)}{\partial R} (dR)^2 d\varphi dz d\tau$ является бесконечно малым высшего порядка.

Аналогично находим приращения массы по направлениям z и φ

$$dM_z = -\frac{\partial(\rho w_z)}{\partial z} R dR dz d\varphi d\tau$$

$$dM_\varphi = -\frac{\partial(\rho w_\varphi)}{\partial \varphi} R dR d\varphi dz d\tau$$

Суммируя приращения по направлениям и приравнявая это к приращению массы элементарного объема за счет изменения плотности, получаем:

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} = - \left[\frac{1}{R} \cdot \frac{\partial(\rho w_\varphi)}{\partial \varphi} + \frac{\partial(\rho w_z)}{\partial z} + \frac{\rho w_R}{R} + \frac{\partial(\rho w_R)}{\partial R} \right]$$

Для стационарного потока несжимаемой жидкости ($\rho = \text{const}$), получаем:

$$\frac{1}{R} \cdot \frac{\partial w_\varphi}{\partial \varphi} + \frac{\partial w_z}{\partial z} + \frac{\partial w_R}{\partial R} + \frac{w_R}{R} = 0$$

Данное уравнение является уравнением сплошности и неразрывности потока несжимаемой жидкости и представляет собой дивергенцию вектора скорости в цилиндрических координатах¹³, аналогично выражению

$$\text{div} w = \frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_y}{\partial y} + \frac{\partial w_z}{\partial z} = 0,$$

являющемуся уравнением сплошности и неразрывности потока несжимаемой жидкости в декартовых координатах.

Литература

1. Бобков С.П., Галиаскаров Э.Г. Моделирование процесса теплопроводности с использованием систем клеточных автоматов // Программные продукты и системы. – 2020. – Т.33, №4. – С.641-650.
2. Вейник А.И. Приближенный расчет процессов теплопроводности. – М.: Рипол Классик, 2013. – 190 с.
3. Карташов Э.М. Новые соотношения для аналитических решений локально-неравновесного теплообмена // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Серия Естественные науки. – 2023. – №6(111). – С.4-24.
4. Рындин В.В. Локальное, конвективное и полное приращения и производные по времени поля физической величины // Наука и техника Казахстана. – 2009. – №1. – С.129-138.
5. Спивак-Лавров И.Ф., Шарипов С.У., Шугаева Т.Ж. Решения уравнения Лапласа в цилиндрических координатах, приводимые к двумерным гармоническим потенциалам // Научное приборостроение. – 2020. – Т.30, №2. – С.51-60.
6. Чермошнцева А. А. Течение теплоносителя в геотермальной скважине // Математическое моделирование. – 2006. – Т.18, №4. – С.61-76.

Раскрывая производные во втором слагаемом уравнения (9), получаем:

$$\frac{\partial(w_z t)}{\partial z} + \frac{\partial(w_R t)}{\partial R} + \frac{1}{R} \cdot \frac{\partial(w_\varphi t)}{\partial \varphi} + \frac{w_R t}{R} =$$

$$= t \left(\frac{1}{R} \cdot \frac{\partial w_\varphi}{\partial \varphi} + \frac{\partial w_z}{\partial z} + \frac{\partial w_R}{\partial R} + \frac{w_R}{R} \right) +$$

$$+ \frac{1}{R} \cdot w_\varphi \frac{\partial t}{\partial \varphi} + w_z \frac{\partial t}{\partial z} + w_R \frac{\partial t}{\partial R}$$

Тогда с учетом (10) для неразрывного потока несжимаемой жидкости дифференциальное уравнение конвективного теплообмена (9) сводится к виду:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \cdot \left[\frac{\partial^2 t}{\partial z^2} + \frac{1}{R^2} \cdot \frac{\partial^2 t}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \cdot \frac{\partial t}{\partial R} \right] -$$

$$- \left[\frac{1}{R} \cdot w_\varphi \frac{\partial t}{\partial \varphi} + w_z \frac{\partial t}{\partial z} + w_R \frac{\partial t}{\partial R} \right]$$

Таким образом, на основе модели элементарного объема нами получено основное дифференциальное уравнение теплопроводности неподвижной среды в цилиндрических координатах, из которого можно вывести интегральную форму уравнения теплопроводности плоской стенки. Для случая движущегося потока жидкости выводится дифференциальное уравнение конвективного теплообмена и уравнение сплошности и неразрывности потока, также в цилиндрической системе координат. Все это демонстрирует универсальность и практическую применимость предложенной модели и полученных уравнений.

References

1. Bobkov S.P., Galiaskarov E.G. *Modelirovanie protsessa teploprovodnosti s ispol'zovaniem sistem kletochnykh avtomatov* [Simulation of the thermal conductivity process using cellular automata systems]. *Programmnye produkty i sistemy* [Software products and systems], 2020, vol.33, no.4, pp.641-650.
2. Veinik A.I. *Priblizhennyi raschet protsessov teploprovodnosti* [Approximate calculation of thermal conductivity processes]. Moscow, Ripol Klassik Publ., 2013, 190 p.
3. Kartashov E.M. *Novyye sootnosheniya dlya analiticheskikh resheniy lokal'no-neravnovesnogo teploobmena* [New relations for analytical solutions of locally nonequilibrium heat transfer]. *Vestnik MGTU im. N.E. Baumana. Seriya Estestvennyye nauki* [Bulletin of the Bauman Moscow State Technical University. The Natural Sciences series], 2023, no. 6(111), pp.4-24.
4. Ryndin V.V. *Lokal'noe, konvektivnoe i polnoe prirashcheniya i proizvodnye po vremeni polya fizicheskoy velichiny* [Local, convective and total increments and time derivatives of the field of a physical quantity]. *Nauka i tekhnika Kazakhstana* [Science and technology of Kazakhstan], 2009, no.1, pp.129-138.

7. Горбунов В.А., Иванова Н.Б., Лоншаков Н.А., Белов Я.В. Разработка модели по определению температурного поля твэла в двумерной постановке задачи // Известия высших учебных заведений. Ядерная энергетика. – 2019. – №2. – С.174-184.
8. Левченко В.А., Кашеев М.В., Дорохович С.Л., Зайцев А.А. Двумерная задача нестационарной теплопроводности в многослойных пластине и цилиндре // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. – 2020. – №2. – С.141-149.
9. Крапивский Е.И., Вишняков И.А. Об особенностях эксплуатации трубопровода, оснащенного системой электроподогрева // ГИАБ. – 2012. – №7. – С.319-322.
10. ГОСТ ИЕС 62395-1-2016 Системы обогрева трубопроводов, работающие на электрическом сопротивлении, для промышленного и коммерческого применения. Часть 1. Общие требования и требования к испытаниям. – М.: Стандартиформ, 2017. – 39 с.
11. Моисеева Л. А., Черкасов С. Г. Стационарный свободно-конвективный теплообмен в цилиндрической емкости при равномерном теплоподводе и одновременном отводе тепла через локальные стоки // Теплофизика высоких температур. – 1997. – Т.35, №4. – С.564-569.
12. Филиппов А. И., Ахметова О. В., Рогов В. А. Математическое моделирование температурного поля цилиндрического потока смеси жидкостей // Вестник Херсонского национального технического университета. – 2011. – №3(42). – С.456-460.
13. Бахвалов П. А., Козубская Т. К. Реберно-ориентированная аппроксимация уравнений Навье-Стокса для осесимметрических течений на неструктурированной сетке. – М.: ИПМ им. М.В. Келдыша РАН, 2017. – 24 с.
5. Spivak-Lavrov I.F., Sharipov S.U., Shugaeva T.Zh. *Resheniya uravneniya Laplasy v tsilindricheskikh koordinatakh, privodimyye k dvumernym garmonicheskim potentsialam* [Solutions of the Laplace equation in cylindrical coordinates, resulting in two-dimensional harmonic potential]. *Nauchnoye priborostroyeniye* [Scientific instrumentation], 2020, vol.30, no.2, pp.51-60.
6. Chermoshentseva A.A. *Techenie teplonositelya v geotermal'noy skvazhine* [Coolant flow in a geothermal well]. *Matematicheskoe modelirovaniye* [Math modeling], 2006, vol.18, no.4, pp.61-76.
7. Gorbunov V.A., Ivanova N.B., Lonshakov N.A., Belov Ya.V. *Razrabotka modeli po opredeleniyu temperaturnogo polya tvela v dvumernoy postanovke zadachi* [Development of a model for determining the fuel element temperature field in a two-dimensional formulation of the problem]. *Izvestiya vysshih uchebnykh zavedeniy. Yadernaya energetika* [News of higher educational institutions. Nuclear energy], 2019, no.2, pp.174-184.
8. Levchenko V.A., Kashcheev M.V., Dorokhovitch S.L., Zaitsev A.A. *Dvumernaya zadacha nestatsionarnoy teploprovodnosti v mnogosloynnykh plastine i tsilindre* [Two-dimensional problem of nonstationary thermal conductivity in a multilayer plate and cylinder]. *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Seriya: Yaderno-reaktornyye konstanty* [Issues of atomic science and technology. Series: Nuclear reactor constants], 2020, no.2, pp.141-149.
9. Krapivskiy E.I., Vishnyakov I.A. *Ob osobennostyakh ekspluatatsii truboprovoda, osnashchennogo sistemoy elektropodogreva* [About the specifics of the operation of a pipeline equipped with an electric heating system]. *GIAB* [Mining information and analytical bulletin], 2012, no.7, pp.319-322.
10. *GOST IEC 62395-1-2016 Sistemy obogreva truboprovodov, rabotayushchie na elektricheskom soprotivlenii, dlya promyshlennogo i kommercheskogo primeneniya. Chast' 1. Obshchie trebovaniya i trebovaniya k ispytaniyam* [State Standard IEC 62395-1-2016 Pipeline heating systems powered by electrical resistance for industrial and commercial applications. Part 1. General requirements and test requirements]. Moscow, Standartinform Publ., 2017, 39 p.
11. Moiseeva L. A., Cherkasov S. G. *Statsionarnyy svobodno-konvektivnyy teploobmen v tsilindricheskoy emkosti pri ravnomernom teplopodvode i odnovremennom otvode tepla cherez lokal'nye stoki* [Stationary free-convective heat transfer in a cylindrical container with uniform heat removal and simultaneous heat removal through local drains]. *Teplofizika vysokikh temperatur* [Thermophysics of high temperatures], 1997, vol.35, no.4, pp.564-569.
12. Filippov A. I., Akhmetova O. V., Rogov V. A. *Matematicheskoe modelirovaniye temperaturnogo polya tsilindricheskogo potoka smesi zhidkostey* [Mathematical modeling of the temperature field of a cylindrical flow of a mixture of liquids]. *Vestnik Khersonskogo natsional'nogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of Kherson National Technical University], 2011, no.3 (42), pp.456-460.
13. Bakhvalov P. A., Kozubskaya T. K. *Reberno-orientirovannaya approksimatsiya uravneniy Nav'yey-Stoksa dlya osesimmetricheskikh techeniy na nestrukturirovannoy setke* [A ray-oriented approximation of the Navier-Stokes equations for axisymmetric flows on an unstructured grid]. Moscow, IPM im. M.V. Keldysha RAN Publ., 2017, 24 p.