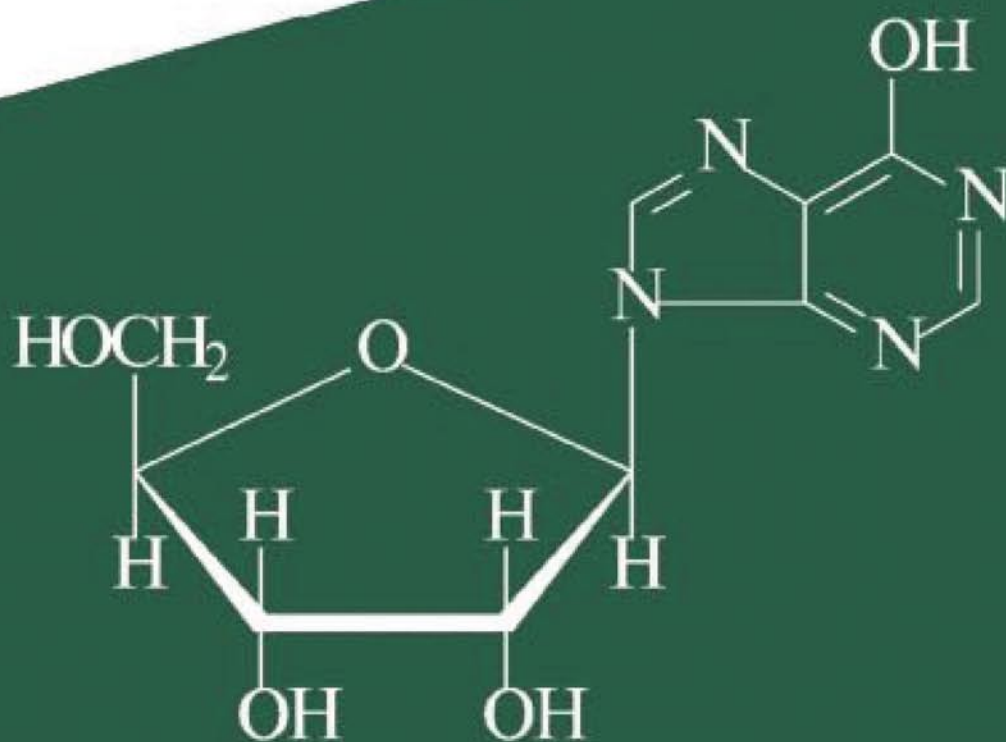




ISSN 0869-8406

БАШКИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ



Том 27 №2 2020

БАШКИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Основан в 1993 г.

Выходит 4 раза в год

УЧРЕДИТЕЛИ: ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»
ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет»
ФГБОУ ВО «Башкирский государственный медицинский университет»
Министерства здравоохранения Российской Федерации

ИЗДАТЕЛЬ: ФГБОУ ВО «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

БРУДНИК Борис – доктор, руководитель группы по созданию устройств для накопления и хранения электроэнергии инженерного факультета Университета Тель-Авива, Израиль

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

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

БЕРЛИН Александр Александрович – академик РАН, доктор химических наук, профессор, науч. рук. 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

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

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

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

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

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

АХМЕТОВ Арслан Фаритович – член-корреспондент Академии наук Республики Башкортостан, доктор технических наук, профессор, зав. каф. технологии нефти и газа Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа

ВАЛИТОВ Раиль Бакирович – член-корреспондент Академии наук Республики Башкортостан, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник Научно-исследовательского технологического института гербицидов и регуляторов роста растений с опытно-экспериментальным производством Академии наук Республики Башкортостан, г. Уфа

ЗОРИН Владимир Викторович – член-корреспондент Академии наук Республики Башкортостан, доктор химических наук, профессор, зав. каф. биохимии и технологии микробиологических производств 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, зав. каф. физики Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа

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

ХАЛИУМИН Феркат Адельзянович – доктор фармацевтических наук, профессор Башкирского государственного медицинского университета

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**.

Свидетельство о регистрации средства массовой информации ПИ № ФС77-68381 от 27 января 2017 г., выдано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

Журнал распространяется по подписке.

Подписной индекс: Каталог «Газеты и журналы» агентства «РОСПЕЧАТЬ» **18104**. 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» в соответствии с распоряжением Минобрнауки России от 28 декабря 2018 г. № 90-р по следующим специальностям и отраслям науки:

02.00.01 – Неорганическая химия (химические науки),
02.00.02 – Аналитическая химия (химические науки),
02.00.03 – Органическая химия (технические науки),
02.00.03 – Органическая химия (химические науки),
02.00.10 – Биоорганическая химия (химические науки),
02.00.13 – Нефтехимия (технические науки),
02.00.13 – Нефтехимия (химические науки),
02.00.17 – Математическая и квантовая химия (химические науки),
05.17.04 – Технология органических веществ (технические науки),
05.17.04 – Технология органических веществ (химические науки),
05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ (технические науки),
05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий (технические науки)

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

Сайт журнала: **www.bcj.rusoll.net**.

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

Адрес редакции: 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; каб. 536а; e-mail: reaktiv2003@mail.ru.

Адрес Издателя: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

Адрес типографии: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1, РИО УГНТУ.

Подписано в печать 30.06.2020. Формат 60х84¹/8. Усл. печ. л. 10,6. Тираж 500 экз. Заказ №124.

Содержание

Contents

Терентьев А. Г., Хатымов Р. В. Определение молекулярной массы некоторых фосфорсодержащих органических веществ по масс-спектрам отрицательных ионов	4	Terentyev A. G., Khatymov R. V. Determination of Molecular Weight of Some Phosphorous Organic Substances Using Negative Ion Mass Spectra
Соловьева В. Я., Степанова И. В. Влияние электронного строения атома металла наполнителя на повышение устойчивости к трещинообразованию композиционного материала на цементной основе	12	Soloviova V. Ya., Stepanova I. V. Effect of Electronic Structure of Filler Metal Atom on Improvement of Resistance to Cracking of Composite Material on to Cement Basis
Рычкова Е. Н., Гильманова Л. С., Ленкова А. О., Зорин А. В., Зорина Л. Н. Энантоселективный гидролиз пентилового эфира 3-амино-бутановой кислоты в присутствии ферментных препаратов	16	Rychkova E. N., Gilmanova L. S., Lenkova A. O., Zorin A. V., Zorina L. N. Enantioselective Hydrolysis of Pentyl Ether 3-Aminobutyric Acid in the Presence of Enzyme Drugs
Фахреева А. В., Носов В. В., Волошин А. И., Докичев В. А. Синтез этаноламмонийных солей карбоксиметилцеллюлозы и их влияние на ингибирование солеотложения карбоната кальция	20	Fakhreeva A. V., Nosov V. V., Voloshin A. I., Dokichev V. A. Synthesis of Ethanolammonium Salts of Carboxymethylcellulose and Their Effect on Inhibition of Calcium Carbonate Salt Deposition
Чепелева А. Д., Гробов А. М., Мачтин В. А., Ясинский О. А. Особенности жидкофазного окисления метилвинилпиридина	27	Chepeleva N. D., Grobov A. M., Machtin V. A., Yasinsky O. A. Features of Liquid-Phase Oxidation of Methylvinylpyridine
Вафина Г. Ф. Синтез и свойства некоторых каркасных производных хинопимаровой кислоты	30	Vafina G. F. Synthesis and Properties of Some Cage Derivatives of Quinopimaric Acid
Талыбов Г. М., Азизбейли А. Р. Регioselectивное алкоксиодирование 3-(3-фенилпропен-2-ол-1,3-оксазолдин-2-она в среде C₃-непредельных спиртов	35	Talybov G. M., Ezizbeyli A. R. Regioselective Alkoxyiodination of 3-(3-Penylpropen-2-0l-1,3-Oxazolidin-2-One in the Medium of Unsaturated Alcohols
Бабаева Т. А. Эффект влияния природы редкоземельных элементов на свойства цеолита типа ЦВМ в превращении метанола	42	Babayeva T. A. Effect of the Nature of Rare-Earth Elements on the Properties of ZSM Type Zeolite in the Conversion of Methanol
Даминев Р. Р., Шарафутдинов В. М., Мусин А. И., Абдрахманов И. Б. Синтез азотсодержащих гетероциклических соединений на основе пиперилена	47	Daminev R. R., Sharafutdinov V. M., Musin A. I., Abdrakhmanov I. B. Synthesis of Nitrogen-Containing Heterocyclic Compounds Based on Piperylene
Доломатова М. М., Кастанедо Д. Г., Сидоров Г. М., Лапшин И. Г., Бахтизин Р. З. Особенности оптических спектров высокосернистых кубинских нефтей месторождения Варадеро	51	Dolomatova M. M., Castanedo D. G., Sidorov G. M., Lapshin I. G., Bakhtizin R. Z. Features of Optical Spectra of High-Sulfur Cuban Oil the Varadero Fields
Бекешев М. М., Ибрашева Р. Х., Цветкова И. В. Крекинг парафинистого мазута на катализаторах из природных алюмосиликатов	57	Bekeshev M. M., Ibrascheva R. H., Tsvetkova I. V. Cracking of Paraffin Fuel Oil on Catalysts From Natural Aluminosilicates
Керимли Ф. Ш., Мамедов С. Э. Селективное диспропорционирование толуола на модифицированных пентасилах	64	Kerimli F. Sh., Mamedov S. E. Selective Disproportionation of Toluene Over Modified Pentasils
Рахимов Т. Х., Абдулминев К. Г., Набиева А. Р. Варианты извлечения сернистых соединений из углеводородного сырья	70	Rakhimov T. Kh., Abdulminev K. G., Nabieva A. R. Options for Sulfur Compounds Extracton from Hydrocarbon Feed
Котельников Д. А., Ахметов Р. Ф., Теляшев Э. Г., Котельникова А. Ю., Набиева А. Р. Моделирование нерегулярных насадочных контактных устройств средствами вычислительной гидродинамики	74	Kotelnikov D. A., Akhmetov R. F., Telyashev E. G., Kotelnikova A. Yu., Nabieva A. R. Simulation of Irregular Nozzle of the Contact Devices by Means of Computational Fluid Dynamics
Ратчина Т. И., Ершова Л. С., Белова Т. П. Исследование экстракции цветных металлов и железа из сульфатных растворов версатиковой и олеиновой кислотами	81	Ratchina T. I., Ershova L. S., Belova T. P. The Research of Non-Ferrous Metals and Iron Extraction from the Sulfate Solutions by Versatic and Oleic Acids

А. Г. Терентьев (к.х.н., гл. спец.)¹, Р. В. Хатымов (к.ф.-м.н., с.н.с.)²

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НЕКОТОРЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПО МАСС-СПЕКТРАМ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ

¹ Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
кафедра химии и технологии органических соединений азота
125047, г. Москва, Миусская площадь, 9; e-mail: glsp_9@muctr.ru

² Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН,
лаборатория масс-спектрометрии отрицательных ионов и спектроскопии молекул
450075, г. Уфа, пр. Октября, 151; e-mail: rustem@anrb.ru

A. G. Terentyev¹, R. V. Khatymov²

DETERMINATION OF MOLECULAR WEIGHT OF SOME PHOSPHOROUS ORGANIC SUBSTANCES USING NEGATIVE ION MASS SPECTRA

¹ Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia
9, Miusskaya Ploschad Str., 125047 Moscow, Russia; e-mail: glsp_9@muctrl.ru

² Institute of Molecule and Crystal Physics – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre of the RAS
151, Prospekt Oktyabrya Str., 450075 Ufa, Russia; e-mail: rustem@anrb.ru

В работе обозначены основные преимущества и недостатки стандартного, наиболее распространенного аналитического метода установления качественного и количественного состава органических соединений и их смесей, основанного на комплексном применении газовой хроматографии и масс-спектрометрии (ГХ/МС). Одним из наиболее значимых недостатков масс-спектрометрии в классическом исполнении с электронной ионизацией при энергии электронов 70 эВ является частое отсутствие в масс-спектре положительных ионов пика, принадлежащего молекулярному иону. Показано, что одним из эффективных и малозатратных путей расширения аналитических возможностей данного метода является запись масс-спектров в режиме генерации отрицательных ионов при малых энергиях ионизирующих электронов (до 10 эВ). На примере нескольких фосфорсодержащих органических веществ показана возможность определения молекулярной массы по масс-спектрам положительных ионов и отрицательных ионов, содержащим взаимно комплементарную информацию.

Ключевые слова: масс-спектрометрия; ГХ/МС; молекулярная масса; отрицательные ионы; резонансный захват электронов; фосфорорганические соединения.

Main advantages and drawbacks are designated for the conventional, most widespread analytical tool for qualitative and quantitative determination of composition of substances and their mixtures, based on joint application of gas chromatography and mass spectrometry (GC/MS). One of the most significant weakness of mass spectrometry used in classical embodiment with electron ionization at electron energy 70 eV is frequent lack of a molecular ion peak in the positive ion mass spectra. The effective and inexpensive way to expand the analytical capability of GC/MS suggested in this work is to record mass spectra in the regime of generation of negative ions at low ionizing electron energies <10 eV. On the example of some phosphorus-containing organic compounds, the feasibility is demonstrated of determining the molecular weights and molecular structures on the basis of positive and negative ion mass spectra which, as it turned out, provide mutually complementary data.

Key words: mass spectrometry; GC/MS; molecular weight; negative ions; phosphororganic compounds; resonance electron capture.

Дата поступления 21.01.20

Фосфорсодержащие органические вещества (ФСОВ) имеют разнообразные сферы применения — от боевых отравляющих веществ, пестицидов до пищевых добавок ^{1, 2}. Для идентификации фосфорорганических отравляющих веществ (ФОВ) в настоящее время разработано большое количество методик, использующих различные физико-химические методы анализа ³. Для тетраалкилпирофосфатов же (пищевых добавок) таких методик существенно меньше.

Для определения низкомолекулярных органических соединений наиболее распространенным до настоящего времени остается метод масс-спектрометрии в сочетании с газовой хроматографией (ГХ/МС). В то же время, для надежной идентификации целевого соединения в наиболее важных случаях, например при определении фактов применения отравляющих веществ, для проведения анализа требуются привлечение, как минимум, двух независимых методов ⁴. В качестве основного метода анализа, как правило, используется стандартный метод масс-спектрометрии с электронной ионизацией (ЭИ) и регистрацией положительных ионов (ПИ) в сочетании с газовой хроматографией (ГХ/МС-ЭИ), обладающий высоким быстродействием, чувствительностью и селективностью ⁵. Наличие обширных библиотек, включающих хроматографические и масс-спектральные характеристики более 500 тысяч органических соединений, позволяет эффективно использовать метод ГХ/МС-ЭИ при автоматизированном скрининге, однако в этих библиотеках ⁶ удается обнаружить лишь отрывочные сведения о масс-спектрах ПИ ФСОВ. Более того, насколько известно авторам, в литературе отсутствуют и сведения о путях масс-фрагментации этих соединений в условиях ЭИ, что в свою очередь создает трудности при их идентификации в сложных пробах.

Известно, что масс-спектр, содержащий пик молекулярного иона, значительно упрощает процесс идентификации. Однако масс-спек-

тры, имеющиеся в вышеупомянутых библиотеках, измерены при ионизации электронами с энергией 70 эВ, при которой молекулярные ионы эффективно фрагментируют и зачастую не «доживают» до момента масс-спектрометрической регистрации. Так, в работе ⁷ показано, что при ионизации электронами в стандартных условиях (70 эВ) пик молекулярных ионов M^+ с аналитически значимой интенсивностью (не менее 5% по отношению к интенсивности основного пика) регистрируется лишь для 37% известных низкомолекулярных соединений. К сожалению, для большинства ФСОВ молекулярные ионы в масс-спектрах ЭИ ПИ не наблюдаются.

В этой связи, для надежной идентификации крайне необходимы подтверждающие методы, которые бы позволяли получить информацию о молекулярной массе целевого соединения. В качестве таких методов традиционно применяют метод высокоэффективной жидкостной хромато-масс-спектрометрии (ВЭЖХ/МС), а также метод газовой хромато-масс-спектрометрии с химической ионизацией (ГХ/МС-ХИ) с регистрацией ПИ или ОИ ⁸.

Процесс ионообразования при ХИ осуществляется в результате ионно-молекулярных реакций анализируемого вещества с газом-реагентом, вводимым в источник ионов. На рис. 1 в качестве примера представлены схемы ионно-молекулярных реакций, происходящих при химической ионизации О-изопропилметилфторфосфоната метаном ⁸. Установить молекулярную массу исследуемого соединения позволяет регистрация пиков «квазимолекулярных» ионов — ионов-аддуктов $[M+H]^+$ (протонированных молекул) при положительной ХИ или — в случае отрицательной ХИ — фрагментных ионов $[M-H]^-$ (депротонированных молекул), отличающихся по массе от ожидаемых молекулярных ионов всего на 1 Да. Данный метод относится к «мягким» методам ионизации: поскольку избыточная энергия родительских ионов не превышает 5 эВ, фрагментация,

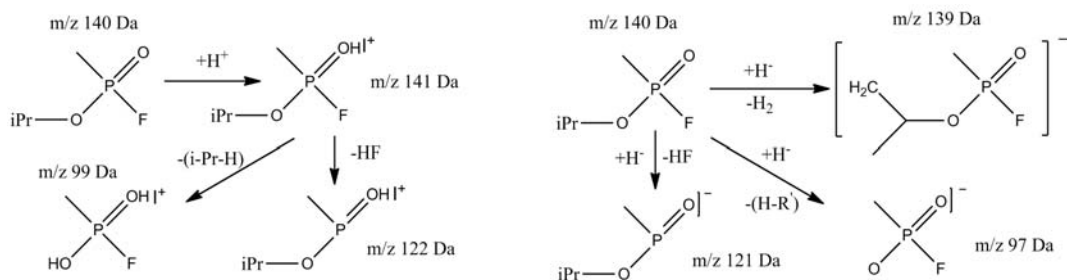


Рис. 1. Схема фрагментации положительно заряженных (слева) и отрицательно заряженных (справа) ионов О-изопропилметилфторфосфоната при химической ионизации метаном ⁸.

как правило, оказывается незначительной. Масс-спектры ХИ зачастую представлены только единственным пиком квазимолекулярных ионов⁹, т.е. тоже оказываются недостаточно информативными для установления структуры соединения. Кроме того, данный метод требует использования дополнительного дорогостоящего и ресурсоемкого оборудования, которое поставляется производителями комплексов ГХ/МС опционально и доступно не во всех аналитических лабораториях. Особенно это актуально для появившихся в последнее время мобильных хромато-масс-спектрометров, основанных на методе ГХ/МС-ЭИ, в которых опция ХИ даже не предусмотрена.

Для преодоления этих трудностей в рамках метода ГХ/МС-ЭИ ранее предлагалось применение импульсного режима химической ионизации (ИХИ)¹⁰. Способ ИХИ заключается в следующем: в испаритель хроматографа вводится анализируемая проба, затем в рассчитанный по формуле (1) момент времени t инжектируется вещество-инициатор в концентрации 1000:1 по отношению к анализируемому соединению.

$$t = t_a - t_{ic} \quad (1)$$

где t_a и t_{ic} — время газохроматографического удерживания анализируемого вещества и вещества-инициатора, соответственно.

Проведенные эксперименты показали, что для О-изопропилметилфторфосфоната приемлемыми веществами-инициаторами могут быть этанол, ацетонитрил, диэтиламин. Применение всех этих инициаторов для импульсной химической ионизации в рамках стандартного комплекса ГХ/МС-ЭИ позволило авторам¹⁰ надежно зарегистрировать квазимолекулярные ионы $[M+H]^+$ О-изопропилметилфторфосфоната с m/z 141 Да (рис. 1). Недостатком данного способа является необходимость проведения предварительных экспериментов по определению t_a и t_{ic} . Наряду с этим требуется тщательный подбор веществ-инициаторов и их эффективных концентраций, что еще более повышает трудоемкость анализа.

В качестве альтернативного подхода для определения молекулярной массы ФСОВ нами предлагается метод масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов (МС ОИ РЗЭ). Теоретические основы и приборное обеспечение метода МС ОИ РЗЭ¹¹ разрабатывались в 1960–1970 гг. в г. Уфе проф. В.И. Хвостенко с сотрудниками¹². Этот метод не получил широкого распространения в аналитической химии из-за его

высокой трудоемкости и длительности эксперимента (записываемые масс-спектры представляют собой трехмерный массив), а также достаточно громоздкого и специфического оборудования^{12, 13} (ныне включенного в Перечень уникальных научных установок Российской Федерации, <http://www.ckp-rf.ru/usu/353466/>). Метод всегда был ориентирован, главным образом, на фундаментальные исследования физических аспектов процессов низкоэнергетического электронно-молекулярного взаимодействия (квантовых состояний молекул и анионов, определение сечения, энергетики и кинетики ионообразования, времен жизни ОИ и т.д.)^{14–17}. Ранее нами было показано, что двумерный аналог масс-спектров ОИ РЗЭ можно воспроизвести и на серийном комплексе ГХ/МС¹⁸. Для этого потребовалось лишь незначительное усовершенствование (в техническом плане — упрощение) системы электронного управления масс-спектрометрического детектора без вмешательства в его конструкцию¹⁹. В результате проведенного цикла исследований различных классов соединений была показана достаточная информативность таких масс-спектров ОИ для идентификации веществ, а также некоторые достоинства и целесообразность использования данного метода для структурно-аналитических исследований с помощью серийного комплекса ГХ/МС в базовой комплектации^{20–24}. В обзоре¹⁴ отмечалось, что «когда в масс-спектре положительных ионов пик M^+ отсутствует, то в масс-спектре ОИ регистрируется либо M^- , либо $[M-H]^-$ ». В настоящей работе на примере нескольких фосфорорганических соединений исследована возможность определения молекулярного веса соединений по масс-спектрам ОИ РЗЭ.

Экспериментальная часть

Эксперимент проводился на ГХ-МС комплексе, состоящем из газового хроматографа «Кристалл 5000.1» (СКБ «Хроматэк», г. Йошкар-Ола) и масс-спектрометрического квадрупольного детектора DSQ (Thermo Finnigan, США). Режимы работы газового хроматографа: неполярная кварцевая капиллярная колонка DB-5MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), температура инжектора 250 °С, хроматографирование в режиме программирования температуры термостата от 40 до 250 °С со скоростью 10 °С/мин, выдержка температуры после ввода пробы 1 мин, расход газа-гелия 1.1 мл/мин, температура интерфейса 255 °С. Параметры масс-спектрометрического детекто-

ра: диапазон сканируемых масс 30–400 Да; температура источника ионов 257 °С; энергия ионизирующих электронов составляла 70 эВ при регистрации ПИ. При регистрации ОИ энергия электронов устанавливалась на значение 4 эВ, однако энергетическое распределение термоэмитируемых ренийевым катодом электронов имеет широкий размах, что не исключает возможное присутствие в ионизационной камере и электронов с тепловой энергией (около 0 эВ) ²⁴. Для увеличения срока службы катода масс-спектрометр был незначительно доработан ¹⁹.

Результаты и обсуждение

В ранних работах нами приводились масс-спектры ОИ РЗЭ некоторых представителей

фосфорсодержащих отравляющих веществ: О-этил-S-2-(N,N-диизопропиламино)этилметилтиофосфоната, О-изобутил-S-2-(N,N-диэтиламино)этилметилтиофосфоната ²⁰; О-изопропилметилфторфосфоната ²². В масс-спектрах ОИ указанных соединений присутствуют пики депротонированных молекул с интенсивностью до 5% от максимального пика в масс-спектре. В настоящей работе представлены масс-спектры положительных ионов (рис. 2) и ОИ РЗЭ (рис. 3) О,О'-диэтил-О-(2-изопропил-4-метилпиримидил-6)тиофосфата (диазинон, действующее вещество пестицидов; номинальная молекулярная масса 304 Да) (1), О,О'-пропилфосфоната (2); 180 Да), О-пропилдихлорфосфата (3); 176 Да) и О,О'-этилпирофосфоната (4); 230 Да).

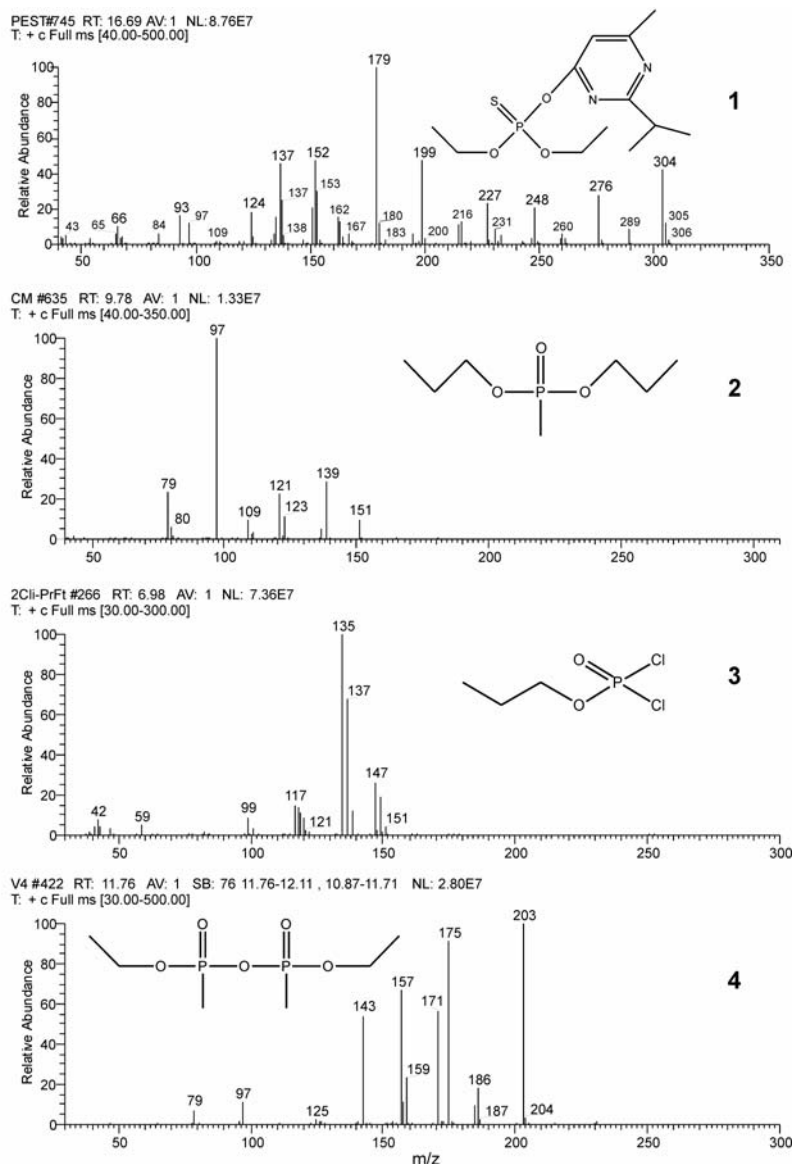


Рис. 2. Масс-спектры положительных ионов: 1 – диазинона; 2 – О,О'-пропилфосфоната; 3 – О-пропилдихлорфосфата; 4 – О,О'-этилпирофосфоната.

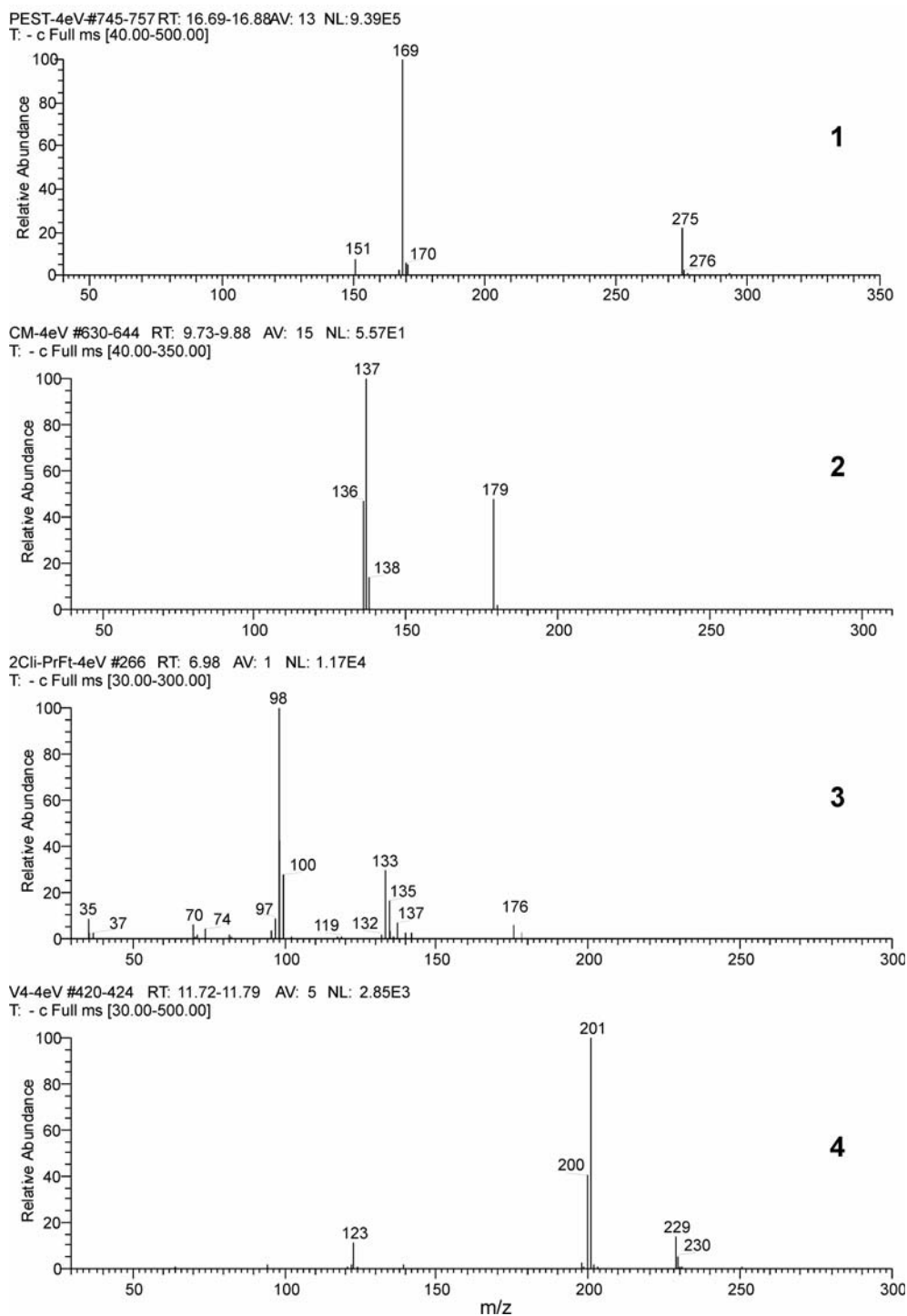
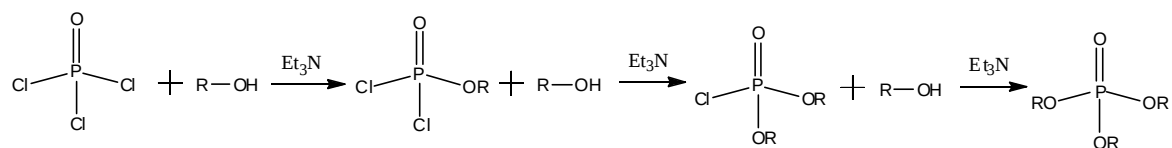


Рис. 3. Масс-спектры отрицательных ионов: 1 – диазинона; 2 – *O,O'*-пропилфосфоната; 3 – *O*-пропил-дихлорфосфата; 4 – *O,O'*-этилтирофосфоната.

Последние три из них являются побочными продуктами при синтезе алкилдихлор-, диалкилхлор-, триалкилфосфатов, получаемых по схеме:



где R – радикалы нормального строения с числом углеродных атомов от 1 до 5.

Если в масс-спектре положительных ионов диазинона **1** (рис. 2) наблюдается интенсивный пик молекулярных ионов с m/z 304 Да, то для остальных соединений 2–4 значимых пиков, позволяющих идентифицировать их молекулярную массу, не наблюдается. В масс-спектрах же отрицательных ионов (рис. 3) наблюдается обратная картина: для диазинона ожидаемый пик молекулярных ОИ отсутствует, в то время как для трех остальных соединений отчетливо проявляется либо пик дегидрированных ОИ $[M-H]^-$ (для соединений **2** и **4**), либо пик молекулярных ионов M^- (соединение **3**). Эти пики при идентификации соединений вполне могут быть приняты в качестве надежных масс-спектральных дескрипторов молекулярной массы в случае отсутствия таковых в классических масс-спектрах положительных ионов (рис. 2).

Несомненным достоинством масс-спектров ОИ можно считать также и их малолинейчатость и легкую интерпретируемость/прогнозируемость²². Действительно, немногочисленные пики фрагментных ионов отвечают простому разрыву наиболее слабой связи (для алкоксильных соединений это связь O-Alkyl при атоме кислорода²⁵) и отщеплению из молекулярных ОИ нейтрального (алкильного, пиримидильного, пирофосфонатного) оксо-заместителя как целого (рис. 3). Определение же состава фрагментных ионов, наблюдаемых в богатых пиками масс-спектрах положительных ионов (рис. 2), напротив, оказывается задачей не столь тривиальной, поскольку аналогичная с виду фрагментация часто сопровождается перегруппировочными процессами — «Н-сдвигом», причем в одних случаях к заряженному фрагменту, а в других — лишней

атом водорода уносится с отщепляемым нейтральным продуктом. Таким образом, при отсутствии пиков молекулярных ионов однозначно идентифицировать ранее неизвестное соединение практически невозможно, но при совместном анализе масс-спектров положительных и отрицательных ионов эта задача существенно упрощается.

Из анализа МС ОИ исследуемых соединений можно прийти к заключению, что общей характерной чертой для них является:

- отрыв от молекулярного иона заместителя при атоме кислорода с сохранением отрицательного заряда на фосфорсодержащем фрагменте молекулы;

- для соединений, в масс-спектрах положительных ионов которых пик молекулярных ионов отсутствует, наличие пиков депротонированных ионов $[M-H]^-$, интенсивность которых может достигать 50% от максимального пика в масс-спектре, или же непосредственно самих молекулярных ионов M^- .

Таким образом, в результате проведенного исследования фосфорсодержащих органических веществ подтверждена возможность применения метода МС ОИ РЗЭ для установления молекулярной массы соединений путем регистрации молекулярных M^- , или же депротонированных ионов $[M-H]^-$. Взаимно дополнительная информация о молекулярной массе и фрагментном составе соединений, получаемая на одном и том же хроматомасс-спектрометрическом приборе при совместном использовании двух масс-спектрометрических методов на ионах противоположного знака, предоставляет возможность надежно идентифицировать данные соединения в составе анализируемых сложных проб без привлечения дополнительного оборудования.

Литература

1. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология, применение.— М.: Химия, 1987.— 712 с.
2. Использование пирофосфатов в пищевой промышленности. <https://foodandhealth.ru/dobavki/pirofosfaty-e450>.
3. Recommended Operating Procedures for Analysis in the Verification of Chemical Disarmament / Ed. P. Vanninen.— Helsinki: The Ministry for Foreign Affairs of Finland, 2017.— 809 p.
4. Criteria for acceptable performance of laboratories in proficiency testing // Proceedings of the Decisions of OPCW Conference of the State Parties.— The Hague, The Netherlands, 1997, C-I/DEC.62.
5. Заикин В.Г., Варламов А.В., Микая А.И., Простаков Н.С. Основы масс-спектрометрии органических соединений.— М.: МАИК «Наука-Интерпериодика», 2001.— 286 с.

References

1. Mel'nikov N.N. *Pestitsidy. Khimiya, tekhnologiya, primeneniye* [Pesticides. Chemistry, technology, applications]. Moscow, Khimiya Publ., 1987, 712 p.
2. Application of pyrophosphates in food industry. <https://foodandhealth.ru/dobavki/pirofosfaty-e450>.
3. [Recommended Operating Procedures for Analysis in the Verification of Chemical Disarmament]. Ed. P. Vanninen. Helsinki, The Ministry for Foreign Affairs of Finland Publ., 2017, 809 p.
4. [Criteria for acceptable performance of laboratories in proficiency testing]. [Proceedings of the Decisions of OPCW Conference of the State Parties]. The Hague, The Netherlands, 1997, C-I/DEC.62.
5. Zaikin V.G., Varlamov A.V., Mikaya A.I., Prostakov N.S. *Osnovy mass-spektrometrii*

6. NIST Mass Spectral Search Program for the NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library. Version 2.2, June 10, 2014.
7. Самохин А.С., Ревельский И.А. Интенсивность пика молекулярного иона в масс-спектрах электронной ионизации // Масс-спектрометрия. — 2012. — Т.9, №1. — С.58-60.
8. Kireev A.F., Rybal'chenko I.V., Savchuk V.I., Suvorkin V.N. Chemical Ionization Methods in Selective Chromatography-Mass Spectrometry of Alkylphosphonic Acid Derivatives // Journal of Analytical Chemistry. — 2002. — V.57, №6. — Pp.529-536.
9. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2003. — С.93.
10. Bogdanov V.A., Vasilevskii S.V., Kireev A.F., Rybal'chenko I.V., Kholstov V.I. Determination of Molecular Masses of Organophosphorus Compounds by the Pulsed Chemical Ionization Method // Journal of Analytical Chemistry. — 2001. — V.56, №6. — Pp.567-571.
11. Хвостенко В.И. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии. — М.: Наука, 1981. — 163 с.
12. Хатымова Л.З., Мазунов В.А., Хатымов Р.В. Отечественная история создания и развития физических методов химии в идеях и лицах. Масс-спектрометрия отрицательных ионов резонансного захвата электронов // История науки и техники, 2011. — №3. — С.11-25.
13. Мазунов В. А., Хвостенко В.И. Работа с отрицательными ионами на промышленных масс-спектрометрах // Приборы и техника эксперимента. — 1969. — №4. — С.224-225.
14. Мазунов В.А., Щукин П.В., Хатымов Р.В., Муфтахов М.В. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в режиме резонансного захвата электронов // Масс-спектрометрия. — 2006. — Т.3, №1. — С.11-32.
15. Муфтахов М.В., Хатымова Л.З., Хатымов Р.В., Мазунов В.А. Инструментальный метод масс-спектрометрии резонансного захвата электронов для фундаментальных и прикладных исследований органических соединений. // Известия Уфимского научного центра РАН. — 2014. — №4. — С.38-49.
16. Хатымов Р.В., Туктаров Р.Ф., Щукин П.В., Муфтахов М.В. Диссоциативный распад отрицательных ионов фторфуллеренов: статистический подход. // Баш. хим. ж. — 2010. — Т.17, №1. — С.16-19.
17. Khatymov R.V., Muftakhov M.V., Tuktarov R.F., Raitman O.A., Shokurov A.V., and Pankratyev E.Yu. Fragmentation and slow autoneutralization of isolated negative molecular ions of phthalocyanine and tetraphenylporphyrin // The Journal of Chemical Physics. — 2019. — V.150. — Pp.134301.
18. Терентьев А.Г., Хатымов Р.В., Иванова М.В. Применение масс-спектрометрии отрицательных ионов в аналитических целях на ГХ-МС комплексе // Известия Уфимского научного центра РАН. — 2014. — №3. — С.86-90.
19. Патент на полезную модель № 158407 РФ. Устройство для сохранения катода масс-спектро-
organicheskikh soedineniy [Fundamentals of mass spectrometry of organic compounds]. Moscow, MAIK «Nauka-Interperiodika» Publ., 2001, 286 p.
6. NIST Mass Spectral Search Program for the NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library. Version 2.2, June 10, 2014.
7. Samokhin A.S., Revelsky I.A. [Intensity of molecular ion peak in electron ionization mass spectra]. *J. Anal. Chem.*, 2012, vol.67, pp.1066-1068.
8. Kireev A.F., Rybal'chenko I.V., Savchuk V.I., Suvorkin V.N. [Chemical Ionization Methods in Selective Chromatography-Mass Spectrometry of Alkylphosphonic Acid Derivatives]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2002, vol.57, no.6, pp.529-536.
9. Lebedev A.T. *Mass-spektrometriya v organicheskoy khimii* [Mass spectrometry in organic chemistry]. Moscow, Binom Publ., 2003, p.93.
10. Bogdanov V.A., Vasilevskii S.V., Kireev A.F., Rybal'chenko I.V., Kholstov V.I. [Determination of Molecular Masses of Organophosphorus Compounds by the Pulsed Chemical Ionization Method]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2001, vol.56, no.6, pp.567-571.
11. Khvostenko V.I. *Mass-spektrometriya otritsatel'nykh ionov v organicheskoy khimii* [Negative Ion Mass Spectrometry in Organic Chemistry]. Moscow, Nauka Publ., 1981, 163 p.
12. Khatymova L.Z., Mazunov V.A., Khatymov R.V. *Otechestvennaya istoriya sozdaniya i razvitiya fizicheskikh metodov khimii v ideyakh i litsakh. Mass-spektrometriya otritsatel'nykh ionov rezonansnogo zakhvata elektronov* [Domestic History of Becoming and Development of Physical Methods of Chemistry in Ideas and Personalities. Resonant Electron Capture Mass Spectrometry]. *Istoriya nauki i tekhniki* [History of Science and Engineering], 2011, no.3, pp.11-25.
13. Mazunov V.A., Khvostenko V.I. Operation of industrial mass spectrometers in negative ion mode. Instruments and Experimental Techniques (Pribory i Tekhnika Eksperimenta), 1969. - No 4. - Pp. 224-225.
14. Mazunov V.A., Shchukin P.V., Khatymov R.V., Muftakhov M.V. *Mass-spektrometriya otritsatel'nykh ionov v rezhime rezonansnogo zakhvata elektronov* [Negative ion mass spectrometry in resonant electron capture mode (tutorial)]. *Mass Spektrometriya* [Mass spectrometry], 2006, vol.3, no.1, pp.11-32.
15. Muftakhov M.V., Khatymova L.Z., Khatymov R.V., Mazunov V.A. *Instrumental'nyy metod mass-spektrometrii rezonansnogo zakhvata elektronov dlya fundamental'nykh i prikladnykh issledovaniy organicheskikh soedineniy* [Resonant electron capture mass spectrometry as a tool for fundamental and applied studies of organic compounds]. *Izvestiya Ufmskogo nauchnogo tsentra RAN* [Proceedings of the RAS Ufa Scientific Centre], 2014, no.4, pp.38-49.
16. Khatymov R.V., Tuktarov R.F., Shchukin P.V., Muftakhov M.V. *Dissociativnyy raspad otritsatel'nykh ionov ftorfullerenov: statisticheskiy podkhod* [Dissociative decay of negative ions of fluorofulle-

- метра при работе с малыми энергиями ионизации // Терентьев А.Г., Иванова М.В., Хатымов Р.В., Дудкин А.В. // Б.И.— 2015.— №36.
20. Терентьев А.Г., Морозик Ю.И., Рыбальченко И.В., Дудкин А.В., Смирнов А.О., Галеев Г.В. Определение структурных характеристик О-алкил-S-2-(N,N-диалкиламино)этилалкилтиофосфонатов по масс-спектрам электронной ионизации // Масс-спектрометрия.— 2015.— Т.12, №4.— С.259-267.
21. Хатымов Р.В., Иванова М.В., Терентьев А.Г., Рыбальченко И.В. Различение стереоизомеров 2-хлорвинилдихлорарсина и бис-(2-хлорвинил)-хлорарсина по данным масс-спектрометрии отрицательных ионов и квантовохимических расчетов // ЖОХ.— 2015.— №11.— С.1855-1863.
22. Терентьев А.Г., Хатымов Р.В., Легков М.А., Дудкин А.В., Рыбальченко И.В. Интерпретация и прогнозирование масс-спектров отрицательных ионов некоторых групп фосфорсодержащих элементоорганических соединений // Масс-спектрометрия.— 2016.— Т.13, №3.— С.193-202.
23. Терентьев А. Г., Дудкин А. В., Морозик Ю. И. Получение аналитической информации о соединении для проведения структурно-группового анализа по масс-спектрам отрицательных ионов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов.— 2019.— Т.85, №8.— С.8-15.
24. Терентьев А. Г., Хатымов Р.В. Сравнение чувствительности методов масс-спектрометрии положительных и отрицательных ионов на примере нитротолуолов // Известия РАН, Сер. Хим.— 2020.— №5.— С.899-908.
25. Khatymov R.V., Shchukin P.V., Muftakhov M.V., Yakushchenko I.K., Yarmolenko O.V., Pankratyev E.Yu. Unified statistical RRKM approach to the fragmentation and autoneutralization of metastable molecular negative ions of hexaazatrinaphthylenes // Physical Chemistry Chemical Physics.— 2020.— V.22.— Pp.3073-3088.
17. Khatymov R.V., Muftakhov M.V., Tuktarov R.F., Raitman O.A., Shokurov A.V., Pankratyev E.Yu. [Fragmentation and slow autoneutralization of isolated negative molecular ions of phthalocyanine and tetraphenylporphyrin]. *The Journal of Chemical Physics*, 2019, vol.150, pp.134301.
18. Terentyev A.G., Khatymov R.V., Ivanova M.V. *Primeneniye mass-spektrometrii otritsatel'nykh ionov v analiticheskikh tselyakh na GKH-MS komplekse* [Application of negative ion mass spectrometry in the GC-MS apparatus for analytical purposes]. *Izvestiya Ufimskogo nauchnogo tsentra RAN* [Proceedings of the RAS Ufa Scientific Centre], 2014, no.3, pp.86-90.
19. Terentyev A.G., Ivanova M.V., Khatymov R.V., Dudkin A.V. *Ustroystvo sokhraneniya katoda mass-spektrometra pri rabote s malymi energiyami ionizatsii* [A device for saving the cathode of a mass spectrometer when working with low ionization energies]. Patent RF, no.158407, 2015.
20. Terentyev A.G., Morozik Y.I., Rybal'chenko I.V., Dudkin A.V., Smirnov A.O., Galyaev G.V. [Determination of the structural features of O-alkyl-S-2-(N,N-dialkylamino) ethyl alkylthiophosphonates from their electron ionization mass spectra]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2016, vol.71, pp.1266-1274.
21. Khatymov R.V., Ivanova M.V., Terentyev A.G., and Rybal'chenko I.V. [Discrimination of Stereoisomers of 2-Chlorovinylchloroarsine and Bis(2-chlorovinyl)chloroarsine from the Data of Negative Ion Mass Spectrometry and Quantum-Chemical Simulation]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2015, vol.85, no.11, pp.2596-2604.
22. Terentyev A.G., Khatymov R.V., Lyogkov M.A., Dudkin A.V., and Rybal'chenko I.V. [Interpretation and simulation of negative ion mass spectra of some phosphorus organoelement compounds]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2017, vol.72, no.13, pp.1322-1330.
23. Terentyev A.G., Dudkin A.V., Morozik Y.I. *Polucheniye analiticheskoy informatsii o soedinenii dlya provedeniya strukturno-grupпового analiza po mass-spektram otritsatel'nykh ionov* [Gaining of analytical information about a compound for structural group analysis using mass spectra of negative ions]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2019, vol.85, no.8, pp.8-15.
24. Terentyev A.G., Khatymov R.V. [Comparison of sensitivity for methods of positive and negative ion mass spectrometry, exemplified by nitrotoluenes]. *Russian Chemical Bulletin*, 2020, vol.69, pp.899-908.
25. Khatymov R.V., Shchukin P.V., Muftakhov M.V., Yakushchenko I.K., Yarmolenko O.V., Pankratyev E.Yu. [Unified statistical RRKM approach to the fragmentation and autoneutralization of metastable molecular negative ions of hexaazatrinaphthylenes]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, vol.22, pp.3073-3088.

В. Я. Соловьева (д.т.н., проф.), И. В. Степанова (к.т.н., доц.)

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ АТОМА МЕТАЛЛА НАПОЛНИТЕЛЯ НА ПОВЫШЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ К ТРЕЩИНООБРАЗОВАНИЮ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ЦЕМЕНТНОЙ ОСНОВЕ

Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I,
кафедра «Инженерная химия и естествознание»
190031, С-Петербург, Московский пр., 9; тел. (812) 3101725; e-mail: 9046185117@mail.ru

V. Ya. Soloviova, I. V. Stepanova

EFFECT OF ELECTRONIC STRUCTURE OF FILLER METAL ATOM ON IMPROVEMENT OF RESISTANCE TO CRACKING OF COMPOSITE MATERIAL ON TO CEMENT BASIS

Emperor Alexander I St. Petersburg State Transport University
9, Moskovskii Prospekt Str., 190031, S-Petersburg, Russia; ph. (812) 3101725; e-mail: 9046185117@mail.ru

Показано, что на свойства затвердевшего композиционного материала принципиальное влияние оказывает контактная зона между образующимися гидратными соединениями и наполнителем. Образование контактной фазы обусловлено формированием ковалентной химической связи по донорно-акцепторному механизму между образовавшейся гидратной фазой и катионом металла наполнителя. Экспериментально подтверждено, что при использовании наполнителей на основе *p*-катиона (глина) или *d*-катиона (металлургический шлак) формируется гибкая связь в контактной фазе, которая придает затвердевшему материалу устойчивость к трещинообразованию.

Ключевые слова: донорно-акцепторные взаимодействия; искусственный камень; композиционная система; контактная зона; наполнитель; портландцемент; электронное строение.

Композиционные материалы на основе портландцемента достаточно широко используются в различных областях строительства. Область использования материала определяется его физико-механическими показателями, которые формируются при взаимодействии различных компонентов системы, имеющих собственную структуру и образованием между ними контакта, в процессе твердения композиционной системы.

It is shown that the properties of the hardened composite material are fundamentally influenced by the contact zone between the hydrated compounds formed and the filler. The formation of the contact phase is due to the formation of a covalent chemical bond by the donor-acceptor mechanism between the formed hydrated phase and the cation of the filler metal. It has been experimentally confirmed that when using fillers based on the *p*-cation (clay) or *d*-cation (metallurgical slag), a flexible bond is formed in the contact phase, which gives the hardened material resistance to cracking.

Key words: artificial stone; compositional system; contact zone; donorno-acceptor interactions; electronic building; filler; portlandtsement.

Основой композиционной системы является портландцемент — это тонкодисперсный порошок, который состоит из солей алюминатов ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) и силикатов ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) кальция. Са принадлежит к *s*-семейству, поэтому портландцемент на основе солей кальция можно назвать *s*-цементом.

Образование искусственного камня на основе портландцемента осуществляется при смешивании его с водой при протекании в системе реакций гидратации, в процессе которых в качестве основного продукта образуется гид-

Дата поступления 03.04.20

росиликат кальция $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который формирует контакты между компонентами композиционной системы за счет собственной электронной пары, расположенной на p -подуровне кислорода. Искусственный камень на основе портландцемента в процессе твердения приобретает определенную прочность на сжатие, но при этом он является относительно хрупким материалом и имеет отношение прочности на растяжение при изгибе ($R_{\text{изг.}}$) к прочности на сжатие ($R_{\text{сж.}}$), которое характеризует трещиностойкость материала и называется коэффициентом трещиностойкости $K_{\text{тр.}} = R_{\text{изг.}} / R_{\text{сж.}} \approx 0.11$. Однако этот коэффициент является недостаточным для того, чтобы рекомендовать полученный материал к его использованию в тонкостенных конструкциях, так как имеется опасность возникновения трещин и разрушения данного материала при эксплуатации^{3–5}.

Для того, чтобы разработать материал, способный сопротивляться разрушению, необходимо при создании композиционной системы дополнительно осуществить подбор компонентов, например наполнителя, обладающих определенной природой, присутствие которых должно обеспечить формирование хорошего контакта между фазами разной природы. Возникновение такого контакта обеспечит композиционному материалу необходимые механические свойства.

Исходя из модельных представлений об электронных конфигурациях s -, p - и d -подуровней можно предположить, что гибкость контактной фазы, а следовательно и всей композиционной системе, смогут обеспечить направленные в пространстве орбитали, например, p - и d -, которые смогут дать линейный и плоский мотив новой контактной фазе, а s -орбитали имеют сферическую симметрию и поэтому они не способны обеспечить и придать материалу пластические свойства.

Если тонкодисперсные наполнители классифицировать по катиону основной фазы, участвующей в формировании контакта в композиционной системе, то можно предположить, что существуют s -, p - и d -наполнители, например:

s -наполнитель — на основе известняка $\square\text{CaCO}_3(\square$ — вакантная s -орбиталь);

p -наполнитель — на основе глины $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\square\square\square$ — вакантная p -орбиталь);

d -наполнитель — на основе веществ, содержащих соли 3-х валентного железа (доменные шлаки) $\square\square\square\square\text{Fe}^{3+}(\square\square\square\square$ — вакантная d -орбиталь);

При создании композиционной системы на основе s -цемента и наполнителя определенной природы в процессе твердения образуется

искусственный камень, физико-механические характеристики которого определяются формированием контактной фазы между образующимися, преимущественно, гидросиликатами кальция $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и наполнителем.

При использовании s -наполнителя, например известняка CaCO_3 , образование контактной фазы происходит по схеме 1.

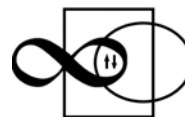


Схема 1. Образование контактной фазы в композиционной системе на основе портландцемента и s -наполнителя.

При образовании контакта между гидросиликатом кальция и s -наполнителем кислород из гидросилката предоставляет собственную электронную пару, расположенную на p -подуровне, а катион кальция из наполнителя — свободную s -орбиталь, т.е. происходит перекрытие p -орбитали гидросилката с s -орбиталью наполнителя.

В случае использования p -наполнителя, например, глины, формирование контактной фазы осуществляется по схеме 2.

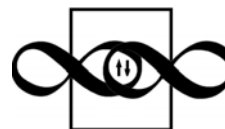


Схема 2. Образование контактной фазы в композиционной системе на основе портландцемента и p -наполнителя.

В схеме 2 кислород из гидросилката предоставляет собственную электронную пару, расположенную на p -подуровне, а катион алюминия Al^{3+} из наполнителя — свободную p -орбиталь, следовательно, происходит перекрытие p -орбитали гидросилката с p -орбиталью наполнителя, и такая связь способна придать определенную гибкость контакту.

При использовании d -наполнителя формирование контакта реализуется по схеме 3.

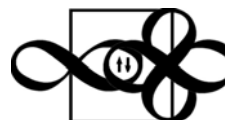


Схема 3. Образование контактной фазы в композиционной системе на основе портландцемента и d -наполнителя.

В данной схеме кислород из гидросилката кальция предоставляет собственную электронную пару, расположенную на p -подуровне, а катион железа, Fe^{3+} , из наполнителя свобод-

ную d -орбиталь, при этом происходит перекрывание p -орбитали гидросиликата с d -орбиталью наполнителя, такая схема формирует контакт, который способствует повышению адгезионной прочности ^{1-2,6-7}.

Исходя из представленных схем образования контактной фазы, можно предположить, что своего рода пластичность контактной фазы и композиционной системе в целом смогут придать донорно-акцепторные взаимодействия за счет направленных в пространстве орбиталей, что подтверждено практически.

Целью настоящей работы является создание высокоэффективного композиционного материала, обладающего повышенной устойчивостью к трещинообразованию на основе наполнителей разной природы.

Экспериментальная часть

Для создания эффективного композиционного материала на основе портландцемента и тонкомолотого кварцевого песка исследовалась возможность использования в качестве дополнительного компонента тонкодисперсного наполнителя из следующих материалов:

- известняк Угловский АО «Угловский известковый комбинат», массовая доля $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ — 95.00%;
- бентонитовая глина, ООО «Бентонит Хакасии» по ТУ 08.12.22-012-01424676-2019;
- доменный металлургический шлак Череповецкого металлургического комбината по ТУ 38.32.22.150-004-001-86-217-2018 (ТДГШ).

Эффективность композиционного материала оценивали по изменению показателей прочности и коэффициента трещиностойкости.

Все исследуемые составы характеризовались одинаковой подвижностью, которая в соответствии с ГОСТ 28013-98 «Растворы строительные. Общие технические условия» соответствовала марке по подвижности Пк2 (погружение конуса составляет 4–8 см). Плотность композиционного материала изменялась в пределах 2000–2050 кг/м³. Расход цемента в исследуемых составах составлял 550 кг на 1 м³ ра-

створной смеси, количество тонкодисперсного наполнителя использовали рациональное по отношению к цементу, которое определялось по ранее проведенным экспериментам ³.

Результаты, проведенных научных исследований представлены в табл. 1. Определение прочности на сжатие и прочности на растяжение при изгибе проводили по ГОСТ 10180-2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам».

Для определения прочности на сжатие изготавливали образцы-кубы размером 10×10×10 см, для определения прочности на растяжение при изгибе изготавливали образцы-призмы размером 10×10×40 см. Твердение образцов осуществлялось в нормальных условиях при температуре воздуха (20±2) °С и относительной влажности воздуха (95±5) %.

Испытание на сжатие образцов-кубов и испытание на растяжение при изгибе образцов-призм осуществлялось на поверенной испытательной машине: пресс испытательный ТП-1-1500. Обработка результатов испытаний осуществлялась по п.8 ГОСТа 10180-2012.

Как видно из табл. 1, композиционный состав, состоящий из s -цемента и s -наполнителя известняка, формирует малопластичный материал, для которого величина отношения прочности на растяжение при изгибе к прочности на сжатие в проектном возрасте, $K_{тр}$, составляет 0.11÷0.12, и такой материал целесообразно использовать для изготовления фундаментов, для которых в наибольшей степени имеет значение прочность на сжатие.

Композиционная система, состоящая из s -цемента и p -наполнителя (например, глины) обеспечивает получение материала, свойства которого значительно отличаются от свойств системы №1. Этот материал обладает хорошей пластичностью, он даже способен частично заменить металл в железобетонной конструкции. Для данного материала величина отношения прочности на растяжение при изгибе к прочности на сжатие в проектном возрасте, $K_{тр}$, со-

Таблица 1

Эффективность композиционного материала при использовании наполнителей разной природы

№	Расход цемента и наполнителя на 1м ³ композиционной растворной смеси, кг					Прочность в возрасте 28 сут, МПа (%)		K _{тр}
	Портландцемент ПЦ 500Д0	Наполнитель			Вода	На сжатие, R _{сж}	На растяжение при изгибе, R _{изг}	
		Известняк	Глина	Доменный метал- лургический шлак				
1	550	—	—	—	330	32.5 (100)	3.7 (100)	0.114
2	550	55	—	—	341	34.0 (105)	4.2 (113)	0.124
3	550	—	39	—	346	33.0 (101)	5.9 (159)	0.178
4	550	—	—	82	324	34.9 (107)	7.0 (189)	0.200

ставляет $0.17 \div 0.19$. Полученный материал за счет повышенной пластичности может использоваться как скульптурный материал.

Композиционная система, состоящая из s -цемента и d -наполнителя (например, шлаки, содержащие катионы Fe^{3+}) обеспечивает получение композиционного материала, имеющего высокие показатели прочности на сжатие и при этом повышенные показатели прочности на растяжение при изгибе, $K_{тр}$, составляет $0.19-0.21$.

Композиционный материал на основе порландцемента и доменных шлаков при высо-

ких показателях прочности на сжатие отличается повышенной устойчивостью к трещинообразованию и рекомендуется к использованию в дорожном и аэродромном строительстве.

Таким образом, свойства композиционной системы определяются контактной фазой, образующейся между гидратными фазами цемента и наполнителем по донорно-акцепторному механизму. Модель указанных взаимодействий целесообразно использовать при химическом конструировании материалов.

Литература

1. Сватовская Л.Б., Сычева А.М., Соловьева В.Я. Современные идеи управления свойствами композиционных материалов на основе неорганических вяжущих.— СПб: ФГБОУ ВПО ПГУПС, 2015.— 77 с.
2. Соловьева В.Я., Степанова И.В., Веприняк И.А. Комплексные активаторы твердения для высокопрочных бетонов.— СПб: ПГУПС, 2012.— 80с.
3. Соловьева В.Я., Шварц Ф.М., Степанова И.В., Соловьев Д.В. Высокоэффективные самоуплотняющиеся бетонные смеси и высокопрочные бетоны на их основе // Бюллетень строительной техники.— 2019.— №11.— С.48-50.
4. Соловьева В.Я., Масленникова Л.Л., Ершиков Н.В., Бойкова Т.И., Касаткина А.В. Механизм защитного действия ремонтных составов в дорожных покрытиях // Транспортное строительство.— 2016.— №10.— С.13-15.
5. Соловьева В.Я., Абу-Хасан М.С., Ершиков Н.В., Соловьев Д.В., Мираев Г.А. Увеличение срока службы бетона дорожных и аэродромных покрытий // Транспортное строительство.— 2018.— №1.— С.15-18.
6. Соловьева В.Я., Масленникова Л.Л., Абу-Хасан, Махмуд, Степанова И.В., Смирнова Т.В., Бойкова Т.И., Макаров, В.В., Касаткин, С.П. Термодинамические основы создания бетона повышенной прочности для дорожных покрытий // Естественные и технические науки.— 2017.— №2.— С.156-162.
7. Соловьева В.Я., Масленникова Л.Л., Абу-Хасан М.С. Физико-химические основы процессов твердения инновационного бетона для дорожных покрытий // Естественные и технические науки.— 2017.— №2.— С.150-155.

References

1. Svatovskaya L.B., Sycheva A.M., Solov'yeva V.Ya. *Sovremennyye idei upravleniya svoystvami kompozitsionnykh materialov na osnove neorganicheskikh vyazhushchikh* [Modern ideas for managing the properties of composite materials based on inorganic binders]. St. Petersburg, PGUPS Publ., 2015, 77 p.
2. Solov'yeva V.Ya., Stepanova I.V., Veprinyak I.A. *Kompleksnyye aktivatory tverdeniya dlya vysokoprochnykh betonov* [Complex hardening activators for high-strength concrete]. St. Petersburg, PGUPS Publ., 2012, 80 p.
3. Solov'yeva V.Ya., Shvarts F.M., Stepanova I.V., Solov'yev D.V. *Vysokoeffektivnyye samouplotnyayushchiyesya betonnyye smesi i vysokoprochnyye betony na ikh osnove* [Highly efficient self-compacting concrete mixtures and high-strength concretes based on them]. *Byulleten' stroitel'noy tekhniki* [Bulletin of construction equipment], 2019 no.11, pp.48-50.
4. Solov'yeva V.Ya., Maslennikova L.L., Yershikov N.V., Boykova T.I., Kasatkina A.V. *Mekhanizm zashchitnogo deystviya remontnykh sostavov v dorozhnykh pokrytiyakh* [Mechanism of protective action of repair compounds in pavings]. *Transportnoe stroitel'stvo* [Transport construction], 2016, no.10, pp.13-15.
5. Solov'yeva V.Ya., Abu-Khasan M.S., Yershikov N.V., Solov'yev D.V., Mirayev G.A. *Uveliche-niye sroka sluzhby betona dorozhnykh i aero-dromnykh pokrytiy* [Increase the service life of concrete road and airfield coatings]. *Transportnoe stroitel'stvo* [Transport construction], 2018, no.1, pp.15-18.
6. Solov'yeva V.Ya., Maslennikova L.L., Abu-Khasan, Makhmud, Stepanova I.V., Smirnova T.V., Boykova T.I., Makarov, V.V., Kasatkin, S.P. *Termodinamicheskiye osnovy sozdaniya betona povyshennoy prochnosti dlya dorozhnykh pokrytiy* [Thermodynamic fundamentals of creating concrete of increased strength for road surfaces]. *Yestestvennyye i tekhnicheskiye nauki* [Natural and technical sciences], 2017, no.2, pp.156-162.
7. V.Ya. Solov'yeva, L.L. Maslennikova, M.S. Abu-Hasan i dr. *Solov'yeva V.Ya., Maslennikova L.L., Abu-Khasan M.S. Fiziko-khimicheskiye osnovy protsessov tverdeniya innovatsionnogo betona dlya dorozhnykh pokrytiy* [Physico-chemical fundamentals of the hardening processes of innovative concrete for road surfaces] *Yestestvennyye i tekhnicheskiye nauki* [Natural and technical sciences], 2017, no.2, pp.150-155.

Е. Н. Рычкова (магистрант), Л. С. Гильманова (магистрант), А. О. Ленкова (к.х.н., инж.-иссл.),
А. В. Зорин (к.х.н., в.н.с.), Л. Н. Зорина (к.х.н., доц., с.н.с.)*

ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫЙ ГИДРОЛИЗ ПЕНТИЛОВОГО ЭФИРА 3-АМИНОБУТАНОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ФЕРМЕНТНЫХ ПРЕПАРАТОВ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра биохимии и технологии микробиологических производств

*кафедра общей и аналитической химии

450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел. (347)2431935, e-mail: chemist.518@mail.ru

E. N. Rychkova, L. S. Gilmanova, A. O. Lenkova, A. V. Zorin, L. N. Zorina

ENANTIOSELECTIVE HYDROLYSIS OF PENTYL ETHER 3-AMINOBUTYRIC ACID IN THE PRESENCE OF ENZYME DRUGS

Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; ph. (347)2431935, e-mail: chemist.518@mail.ru

Нами была исследована возможность получения энантимерно чистой 3-аминобутановой кислоты путем энантиоселективного гидролиза рацемического пентилового эфира 3-аминобутановой кислоты в присутствии ферментных препаратов *Candida Antarctica* (CAL-B) (Novozym 435) и Химотрипсина. Энантиоселективный гидролиз рацемического пентилового эфира 3-аминобутановой кислоты в присутствии Novozym 435 приводит к образованию 3R-(–)-3-аминобутановой кислоты с выходом 88% от теоретического и оптической чистотой 86% *ee*. Выход остаточного пентилового эфира 3S-(+)-3-аминобутановой кислоты составил 28% от теоретического с оптической чистотой 56% *ee*. В результате парциального гидролиза рацемического пентилового эфира 3-аминобутановой кислоты в присутствии химотрипсина образуется 3S-(+)-3-аминобутановая кислота с выходом 68% от теоретического и оптической чистотой 79% *ee*. Остаточный пентильный эфир 3R-(–)-3-аминобутановой кислоты получен с выходом от 60% теоретического и оптической чистотой 45% *ee*.

Ключевые слова: 3-аминобутановая кислота; Novozym 435; пентильный эфир 3-аминобутановой кислоты; химотрипсин; энантиоселективный гидролиз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания.

We investigated the possibility of obtaining enantiomerically pure 3-aminobutyric acid by enantioselective hydrolysis of racemic pentyl ether of 3-aminobutyric acid in the presence of enzyme preparations *Candida Antarctica* (CAL-B) (Novozym 435) and Chymotrypsin. Enantioselective hydrolysis of the racemic pentyl ester of 3-aminobutyric acid in the presence of Novozym 435 leads to the formation of 3R-(–)-3-aminobutyric acid with a yield of 88% of theoretical and optical purity of 86% *ee*. The yield of residual pentyl ester of 3S-(+)-3-aminobutyric acid was 28% (of theory) and an optical purity of 56% *ee*. As a result of the partial hydrolysis of racemic pentyl ether of 3-aminobutyric acid in the presence of chymotrypsin 3S-(+)-3-aminobutyric acid is formed with yields of 68% of theoretical and optical purity of 79% *ee*. The residual pentyl 3R-(–)-3-aminobutyrate was obtained in yields of 60% (of theory) and optical purity of 45% *ee*.

Key words: 3-aminobutyric acid; pentyl ester 3-aminobutyric acid; Novozym 435; chymotrypsin; enantioselective hydrolysis.

This work was financially supported by the Ministry of Education and Science of Russia in the framework of the state task.

Дата поступления 13.03.20

Энантиомерно чистые 3-аминозамещенные карбоновые кислоты являются важными строительными блоками в синтезе фармацевтических препаратов и средств защиты растений ¹. Они широко используются в синтезе гипогликемических, кетогенных, противогрибковых, антигельминтных и инсектицидных препаратов ^{2,3}. Известно, что оптически чистая (*R*)-3-аминобутановая кислота (ВАВА) стимулирует устойчивость растений к абиотическому стрессу ⁴. Таким образом, разработка эффективного метода получения *R*- и *S*-энантиомеров 3-аминозамещенных карбоновых кислот является актуальным направлением исследований.

Ранее было показано, что в присутствии ферментных препаратов Novozym 435 или химоотрипсина энантиоселективный гидролиз рацемических алкиловых эфиров α -аминомасляной кислоты приводит к образованию 2*R*-(–)- или 2*S*-(+)- α -аминомасляной кислоты с выходами 46–72 % от теоретического и оптической чистотой 74–84 % *ee*, соответственно ^{5,6}.

С целью получения энантиомерно чистой 3-аминобутановой кислоты была исследована возможность осуществления парциального гидролиза ее рацемического пентилового эфира в присутствии *Candida Antarctica* (CAL-B) (Novozym 435) и химоотрипсина (схема 1).

Установлено, что парциальный гидролиз пентилового эфира 3-аминобутановой кислоты **1** при 20–25 °С в присутствии Novozym 435 в течение 24 ч приводит к образованию 3*R*-(–)-3-аминобутановой кислоты **2** с выходом 44% (88% от теоретического) и оптической чистотой 86% *ee* (по данным поляриметрических исследований) и пентилового эфира 2*S*-(+)-3-аминобутановой кислоты **3** с выходом 14% (28% от теоретического) и оптической чистотой 56% *ee* (по данным энантиоселективного ГЖХ анализа). Увеличение продолжительности ферментативного гидролиза приводит к сни-

жению оптической чистоты продуктов **2, 3** из-за медленного протекания гидролиза пентилового эфира 3*S*-(+)-3-аминобутановой кислоты.

В аналогичных условиях ферментативный гидролиз пентилового эфира 3-аминобутановой кислоты **1** в присутствии химоотрипсина приводит к образованию 3*S*-(+)-3-аминобутановой кислоты **4** с выходом 34% (68% от теоретического) и оптической чистотой 79% *ee* (по данным поляриметрических исследований) и пентилового эфира 3*R*-(–)-3-аминобутановой кислоты **5** с выходом 30% (60% от теоретического) и оптической чистотой 45% *ee* (по данным энантиоселективного ГЖХ анализа) (схема 2).

При увеличении продолжительности ферментативного гидролиза наблюдается снижение оптической чистоты продуктов **4, 5**, что связано с медленным протеканием гидролиза пентилового эфира 3*R*-(–)-3-аминобутановой кислоты.

Строение продуктов подтверждено спектрами ЯМР ¹H и ¹³C, ХМС и поляриметрией.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записаны в CDCl₃ (D₂O) на приборе Bruker AM-300 (рабочая частота 300 и 75.47 МГц соответственно), внутренний стандарт — ТМС. Хроматографический анализ продуктов проводили на программно-аппаратном комплексе Хроматэк-Кристалл 5000.2 с пламенно-ионизационным детектором, газ-носитель — гелий (1.1 мл/мин), энантиоселективная колонка Astec CHIRALDEXB-PM (30 м × 0.25 мм × 0.12 мкм). Использовали программированный температурный режим: 80–200 °С, скорость подъема температуры 2 °С/мин. Хромато-масс-спектральный анализ проводили на приборе GCMS-QP2010S Shimadzu (электронная ионизация при 70 эВ, диапазон детектируемых масс 33–350 Да). Использовали

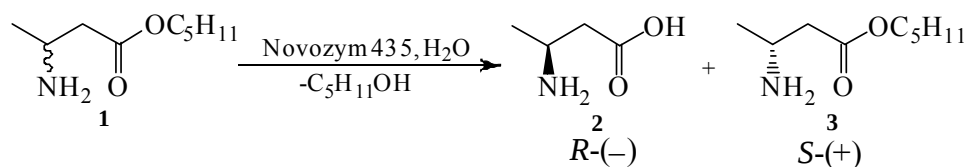


Схема 1.

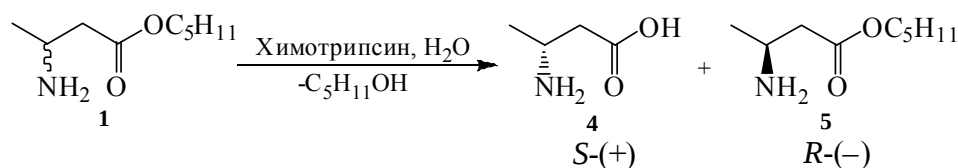


Схема 2.

капиллярную колонку HP-1MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), температура испарителя 300 °С, температура ионизационной камеры 250 °С. Анализ проводили, используя программированный температурный режим от 50 до 300 °С со скоростью 20 °С/мин, газ-носитель — гелий (1.1 мл/мин). Удельное вращение полученных продуктов **2**, **4** [α_D^{20}] измеряли на автоматическом поляриметре «Optical Activity Limited» модели АА-55 с галогеновой лампой (стандартная длина волны 589.44 нм). Стандартная величина удельного вращения 3*R*-(–)-3-аминобутановой кислоты $\alpha_D^{20} = -34^\circ$ ($c = 0.6$, H₂O); 3*S*-(+)-3-аминобутановой кислоты $\alpha_D^{20} = +34^\circ$ ($c = 0.6$, H₂O) ⁷.

Синтез рацемического пентилового эфира 3-аминобутановой кислоты был осуществлен по известной методике ⁸.

Пентильовый эфир 3-аминобутановой кислоты 1. Выход 86% от теоретического. Спектр ЯМР ¹H, (CDCl₃, д, м.д.): 0.84т (3H, CH₃), 1.07д (3H, CH₃), 1.19-1.28м (2H, CH₂), 1.48-1.58м (2H, CH₂), 1.88-1.97м (2H, CH₂) 2.23д (2H, CH₂), 3.31-3.54м (1H, CHNH₂), 4.01т (2H, CH₂O). Спектр ЯМР ¹³C, δC, м.д.: 13.86 (1C, CH₃), 22.22 (1C, CH₂), 23.22 (1C, CH₃), 28.00 (1C, CH₂), 28.23 (1C, CH₂) 40.01 (1C, CHNH₂), 43.93 (1C, CH₂), 64.52 (1C, CH₂), 172.37 (1C, C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 102 (3), 88 (3), 70 (3), 57 (3), 45 (3), 44 (100), 43 (18), 42 (16), 41 (14), 39 (6).

Методика парциального гидролиза рацемического пентилового эфира 3-аминобутановой кислоты. К 1.6 ммоль пентилового эфира 3-аминобутановой кислоты (**1**) в 2–2.5 мл воды при нормальных условиях (20–25 °С) добавляли 8.7 мг ферментного препарата Novozym 435 (или химотрипсин — 3.5% от массы субстрата). Контроль за протеканием реакции осуществлялся с использованием метода энантиоселективной газо-жидкостной хроматографии. После окончания реакции фермент осаждали 5% водным раствором трихлоруксусной кислоты и осадок отфильтровывали. Остаточный пентильовый эфир 3-аминобутановой кислоты экстрагировали гексаном (2×10 мл) и концентрировали. Водный слой упаривали под вакуумом. После упаривания воды образовывались кристаллы 3*R*-(–)-3-аминобутановой кислоты (или 3*S*-(+)-3-аминобутановой кислоты).

3*R*-(–)-3-аминобутановая кислота 2. Спектр ЯМР ¹H (D₂O, δ, м.д.): 1.18д (3H, CH₃), 2.35д (2H, CH₂), 3.45-3.49м (1H, CHNH₂). Спектр ЯМР ¹³C (D₂O, δC, м.д.): 17.69 (1C, CH₃), 40.63 (1C, CH₂), 45.36 (1C, CHNH₂), 179.01 (1C, COOH).

3*S*-(+)-3-аминобутановая кислота 4. Спектр ЯМР ¹H (D₂O, δ, м.д.): 1.20д (3H, CH₃), 2.38д (2H, CH₂), 3.47-3.50м (1H, CHNH₂). Спектр ЯМР ¹³C (D₂O, δC, м.д.): 19.32 (1C, CH₃), 42.24 (1C, CH₂), 47.00 (1C, CHNH₂), 179.66 (1C, COOH).

Литература

1. Namikoshi M., Rinehart K.L., Dahlem A.M., Beasley V.R., Carmichael W.W. Total synthesis of ADDA, the unique C 20 amino acid of cyanobacterial hepatotoxins // *Tetrahedron Letters*.— 1989.— V.30.— Pp.4349-4352. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)99357-2.
2. Shinagawa S., Kanamaru T., Harada S., Asai M., Okazaki H. Chemistry of emeramine and its analogs and their inhibitory activity in long-chain fatty acid oxidation // *J. Med. Chem.*— 1987.— V.30.— Pp.1458-1463. DOI: 10.1021/jm00391a030.
3. Seebach D., Matthews J.L. β -Peptides: a surprise at every turn // *Chem. Commun.*— 1997.— Pp.2015-2022.
4. Baccelli I., Mauch-Mani B. Beta-aminobutyric acid priming of plant defense: the role of ABA and other hormones // *Plant Molecular Biology*.— 2015.— V.91.— Pp.703-711. DOI:10.1007/s11103-015-0406-y.
5. Ленкова А.О., Зорин А.В., Чанышева А.Р., Гельмел К.В., Файзуллина Г.А., Зорин В.В. Энантиоселективный гидролиз бутилового эфира 6-аминомасляной кислоты в присутствии Novozym 435 // *Баш. хим. ж.*— 2016.— Т.23, №4.— С.42-44.

References

1. Namikoshi M., Rinehart K.L., Dahlem A.M., Beasley V.R., Carmichael W.W. [Total synthesis of ADDA, the unique C 20 amino acid of cyanobacterial hepatotoxins]. *Tetrahedron Letters*, 1989, vol.30, pp.4349-4352. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)99357-2.
2. Shinagawa S., Kanamaru T., Harada S., Asai M., Okazaki H. [Chemistry of emeramine and its analogs and their inhibitory activity in long-chain fatty acid oxidation]. *J. Med. Chem.*, 1987, vol.30, pp.1458-1463. DOI: 10.1021/jm00391a030.
3. Seebach D., Matthews J.L. [β -Peptides: a surprise at every turn]. *Chem. Commun.*, 1997, pp.2015-2022.
4. Baccelli I., Mauch-Mani B. [Beta-aminobutyric acid priming of plant defense: the role of ABA and other hormones]. *Plant Molecular Biology*, 2015, vol.91, pp.703-711. DOI:10.1007/s11103-015-0406-y
5. Lenkova A.O., Zorin A.V., Chanysheva A.R., Gelmel K.V., Faizullina G.A., Zorin V.V. *Enantioselectivnyi gidroliz butilovogo efira α -aminomaslianoi kisloty v prisutstvi Novozym 435* [Enantioselective hydrolysis of butyl ester of α -aminobutyric acid in the presence of Novozym

6. Ленкова А.О., Зорин А.В., Чанышева А.Р., Зорина Л.Н. Энантиоселективный гидролиз алкиловых эфиров α -аминомасляной кислоты в присутствии химотрипсина // Баш. хим. ж.— 2017.— Т.24, №1.— С.12-14.
7. Maenpaa H., Kanerva L.T., Liljeblad A. Acylation of β -Amino Esters and Hydrolysis of γ -Amido Esters: Candida Antarctica Lipase A as a Chemoselective Deprotection Catalyst // ChemCatChem.— 2016.— V.8.— Pp.1226-1232. DOI: 10.1002/cctc.201501381.
8. Гринштейн Дж. Химия аминокислот и пептидов / Под ред. М.М. Шемякина.— М.:Мир, 1965.— 825 с.
- 435]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2016, vol.23, no.4, pp.42-44.
6. Lenkova A.O., Zorin A.V., Chanysheva A.R., Zorina L.N. *Enantioselektivnyi gidroliz alkilovykh efirov α -aminomaslianoi kisloty v prisutstvii khimotripsina* [Enantioselective hydrolysis of alkyl esters of α -aminobutyric acid in the presence of Chymotrypsin]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2017, vol.24, no.1, pp.12-14.
7. Maenpaa, Kanerva L.T., Liljebla A. [Acylation of β -Amino Esters and Hydrolysis of γ -Amido Esters: Candida Antarctica Lipase A as a Chemoselective Deprotection Catalyst]. *ChemCatChem*, 2016, vol.8, pp.1226-1232. DOI: 10.1002/cctc.201501381
8. Greenstein J. *Khimiya aminokislot i peptidov* [Amino acid and peptide chemistry]. Ed. M.M. Shemyakin. Moscow, Mir Publ., 1965, 825 p.

А. В. Фахреева (асп.)¹, В. В. Носов (нач. упр.)^{2а},
А. И. Волошин (д.х.н., ст. эксп.)^{2б}, В. А. Докичев (д.х.н., проф., зав.лаб.)¹

СИНТЕЗ ЭТАНОЛАММОНИЙНЫХ СОЛЕЙ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ИНГИБИРОВАНИЕ СОЛЕОТЛОЖЕНИЯ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ

¹ Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
лаборатория биоорганической химии и катализа
450054, г. Уфа, пр. Октября, 69; e-mail: alsu.allagulova@mail.ru, dokichev@anrb.ru

² ООО «РН-БашНИПНефть»,
^а управление химизации производственных процессов; ^б бюро старших экспертов
450103, г. Уфа, ул. Бехтерева, 3/1; e-mail: NosovVV-ufa@bnipi.rosneft.ru, VoloshinAI@bnipi.rosneft.ru

A. V. Fakhreeva¹, V. V. Nosov², A. I. Voloshin², V. A. Dokichev¹

SYNTHESIS OF ETHANOLAMMONIUM SALTS OF CARBOXYMETHYLCELLULOSE AND THEIR EFFECT ON INHIBITION OF CALCIUM CARBONATE SALT DEPOSITION

¹ Ufa Institute of Chemistry of UfRC RAS
69, Prospekt Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia, e-mail: alsu.allagulova@mail.ru, dokichev@anrb.ru
² LLC «RN-BashNIPNeft»
3/1, Bekhtereva Str., Ufa, 450103, Russia; e-mail: NosovVV-ufa@bnipi.rosneft.ru, VoloshinAI@ufanipi.ru

Взаимодействием моно-, ди- и триэтаноламина с карбоксиметилцеллюлозой с молекулярной массой 90 тыс. получены этаноламмонийные соли карбоксиметилцеллюлозы с выходами 85–93 %. По данным ЯМР-спектроскопии, этаноламмонийные соли карбоксиметилцеллюлозы в водной среде находятся в равновесии с карбоксиметилцеллюлозой и этаноламинами. В концентрациях 10–30 мг/л полученные соли ингибируют процесс солеотложения CaCO₃ с высокой эффективностью, которая снижается в ряду от моноэтанолламмонийной к диэтанолламмонийной и триэтанолламмонийной соли карбоксиметилцеллюлозы. Полученные с помощью лазерного анализатора размера данные по распределению размеров образующихся кристаллов CaCO₃ показали, что в присутствии синтезированных соединений наблюдается уменьшение среднего размера кристаллов с 49.6 до 15.4–20.2 мкм.

Ключевые слова: ингибирование солеотложения; карбоксиметилцеллюлоза; карбонат кальция; синтез; этаноламмонийные соли карбоксиметилцеллюлозы.

The interaction of mono-, di- and triethanolamine with carboxymethylcellulose with a molecular weight of 90 thousand obtained ethanolammonium salts of carboxymethylcellulose with yields of 85–93 %. According to NMR spectroscopy, ethanolammonium salts of carboxymethylcellulose in an aqueous medium are in equilibrium with carboxymethylcellulose and ethanolamines. At concentrations of 10–30 mg/l, the resulting salt inhibits the process of deposition of CaCO₃ with high efficiency, which is reduced in the range from monoethanolamine to diethanolamine and triethanolamine salt of carboxymethylcellulose. The data obtained with the help of a laser size analyzer on the size distribution of the formed CaCO₃ crystals showed that in the presence of synthesized compounds, the average size of the crystals decreased from 49.6 to 15.4–20.2 μm.

Key words: calcium carbonate; carboxymethylcellulose; ethanolammonium salts of carboxymethylcellulose; inhibition of scale deposition; synthesis.

Дата поступления 02.03.20

Результаты получены по теме №АААА-А17-1170011910021-8 в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России (задание №4.2703.2017/ПЧ).

Современные тенденции в области нефтепромышленной химии направлены на создание новых высокоэффективных и экологически безопасных («зеленых») реагентов, применяемых при разработке и эксплуатации нефтегазовых месторождений^{1–10}. Применение возобновляемого растительного сырья — природных углеводов и их производных при разработке нефтепромышленных реагентов комплексного действия (ингибиторов газогидратообразования, коррозии и солеотложений) для добычи нефти и газа считается одним из наиболее перспективных направлений нефтегазовой промышленности^{3–8,11}. Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ) является одним из наиболее доступных водорастворимых полисахаридов, физико-химические свойства которой, такие как термическая устойчивость, биоразлагаемость в аэробных и анаэробных условиях, определяют поиск и создание на ее основе новых «зеленых» нефтепромышленных реагентов комплексного действия^{11–13}.

Данная работа является продолжением наших исследований в области разработки «зеленых» нефтепромышленных реагентов^{4–7} и посвящена получению этаноламмонийных солей карбоксиметилцеллюлозы на основе этаноламинов и NaКМЦ с целью создания активной основы для новых ингибиторов солеотложения. Введение различных по своей природе функциональных групп в глюкозный фрагмент целлюлозы приводит, как правило, к повышению ее стабильности в воде разной степени минерализации и устойчивости ее водных растворов к ионам щелочноземельных металлов^{12,13}. Можно ожидать, что введение в молекулу карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) аммонийных групп приведет к увеличению растворимости карбоксиметилцеллюлозы и проявлению более выраженных таких практически важных свойств, как ингибирование солеотложения и коррозии³.

Обсуждение результатов

В настоящей работе на основе доступных реагентов — моноэтаноламина, диэтаноламина, триэтаноламина и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы **1** с молекулярной массой 90 тыс. синтезированы новые полифункциональ-

The results were obtained on topic No.АААА-А17-1170011910021-8 within the framework of the state assignment of the Ministry of Education and Science of Russia (assignment No.4.2703.2017/РСh).

ные полисахариды, содержащие β -(1→4)-D-глюкозные, карбоксильные и этаноламмонийные фрагменты, и изучено их влияние на кристаллизацию карбоната кальция.

Известен ряд способов получения аммонийных солей карбоксиметилцеллюлозы, которые получают, как правило, взаимодействием NaКМЦ с гидрохлоридами аминов^{14,15}. Недостатком этих методов является сложность очистки образующегося субстрата от хлорида натрия. Поэтому для синтеза этаноламмонийных солей карбоксиметилцеллюлозы использовали реакцию этаноламинов с карбоксиметилцеллюлозой **2**, полученной путем обработки натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы **1** 20%-ным раствором H_2SO_4 в 70%-ном растворе этанола при комнатной температуре.

Нами установлено, что взаимодействие карбоксиметилцеллюлозы **2** с моноэтаноламином, диэтаноламином и триэтаноламином (схема 1) в мольном соотношении 2 : 1 (в расчете на карбоксильную группу) в течение 5 ч при 80 °С в водной среде приводит к образованию моноэтаноламмонийной **3**, диэтаноламмонийной **4** и четвертичной триэтаноламмонийной **5** солей карбоксиметилцеллюлозы с выходами 85, 89 и 93 % соответственно.

Образующиеся соли высаживали изопропиловым спиртом и сушили в вакууме до постоянного веса.

Синтезированные полисахариды **3–5** были охарактеризованы спектрами ИК, ЯМР 1H и ^{13}C . Во всех ПМР-спектрах наблюдается сдвиг сигнала метиленовых протонов CH_2N^+ группы по сравнению с аналогичным сигналом в исходных этаноламинах на 0.39–0.5 м.д., а химический сдвиг протонов CH_2O -фрагмента практически не меняется, что однозначно подтверждает образование аммонийных солей. Сигналы углеродных атомов этаноламмонийных групп наблюдаются при δ_C 57.73 (CH_2O) и 41.33 м.д. (CH_2N). Соотношение интегральных интенсивностей в спектре ЯМР ^{13}C сигналов свободного COO^- и связанного COO^-N^+ карбоксилатаниона составляет 1:1 и свидетельствует о том, что происходит быстрый обмен этаноламинов, находящихся в виде соли и не в связанном состоянии.

Наблюдаемые в спектре ПМР полисахарида **5** 4 триплетных сигнала при δ_H 3.24, 3.48,

3.86 и 3.95 м.д., относящиеся к метиленовым протонам (CH_2N) триэтанольного фрагмента, два из которых удвоенной интенсивности, говорит о том, что два из трех CH_2CH_2 -фрагментов эквивалентны. Двумерный спектр ^1H , ^{13}C -HSQC триэтаноламмонийной соли карбоксиметилцеллюлозы **5** подтверждает отнесение водородных атомов углеродным атомам в триэтаноламмонийном фрагменте: 3.24 м.д. ^1H – 48.95 м.д. ^{13}C , 3.48 м.д. ^1H – 55.06 м.д. ^{13}C , 3.86 м.д. ^1H – 56.54 м.д. ^{13}C , 3.95 м.д. ^1H – 55.34 м.д. ^{13}C (рис. 1).

В ИК-спектрах полученных соединений **3–5** валентные колебания O–H групп проявляются в широком интервале частот 2900–3650 см^{-1} . Полосы поглощения характерные

для карбоксилатаниона наблюдаются в области 1582–1588 см^{-1} , а для аммониевого фрагмента при 2870 см^{-1} (рис. 2). Данные ИК спектроскопии в области 1582–1590 см^{-1} свидетельствуют о том, что аммонийные соединения **3–5**, как и NaKMC являются солями в кристаллическом состоянии.

В технологических процессах разработки и эксплуатации нефтегазовых месторождений солеотложение на скважинном нефтепромысловом оборудовании и в призабойной зоне пласта является одним из наиболее распространенных видов осложнений **1–3**. В группу наиболее распространенных солевых отложений входят различные полиморфы минерала CaCO_3 **3**. В зарубежной и отечественной прак-

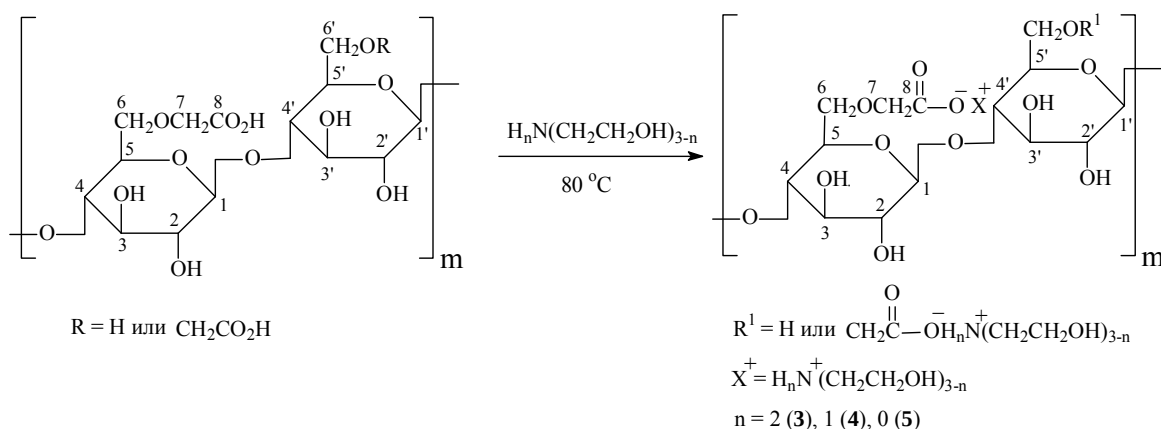


Схема 1

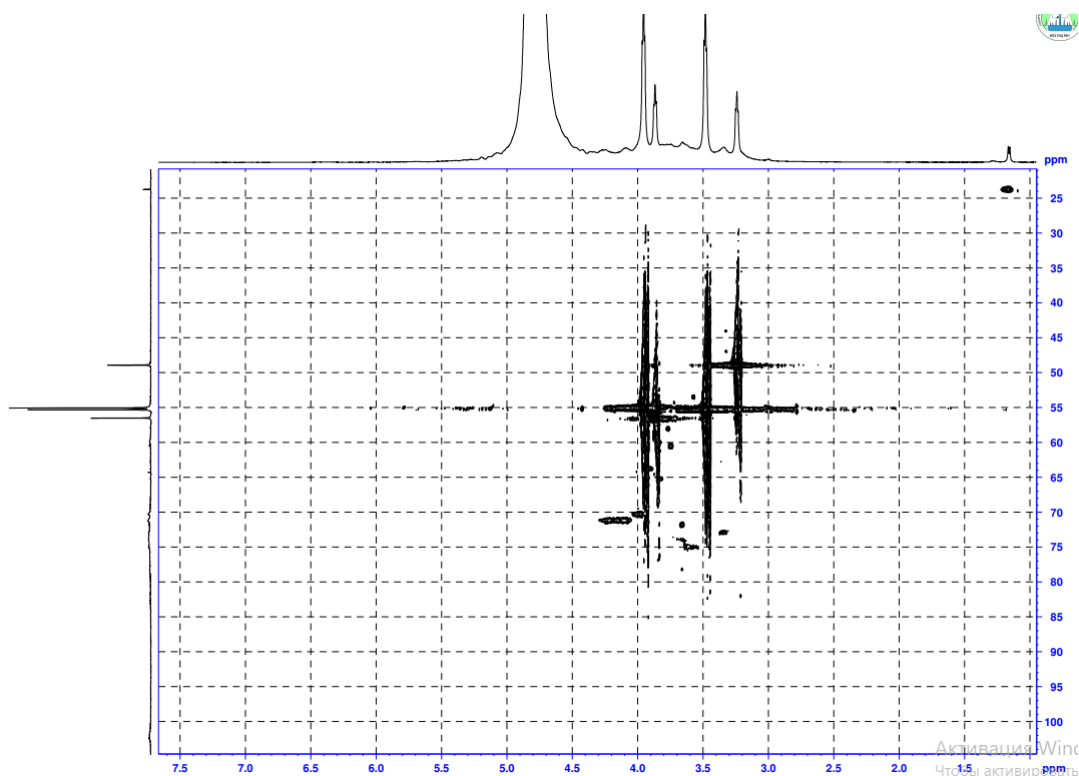


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H , ^{13}C -HSQC триэтаноламмонийной соли карбоксиметилцеллюлозы **5**.

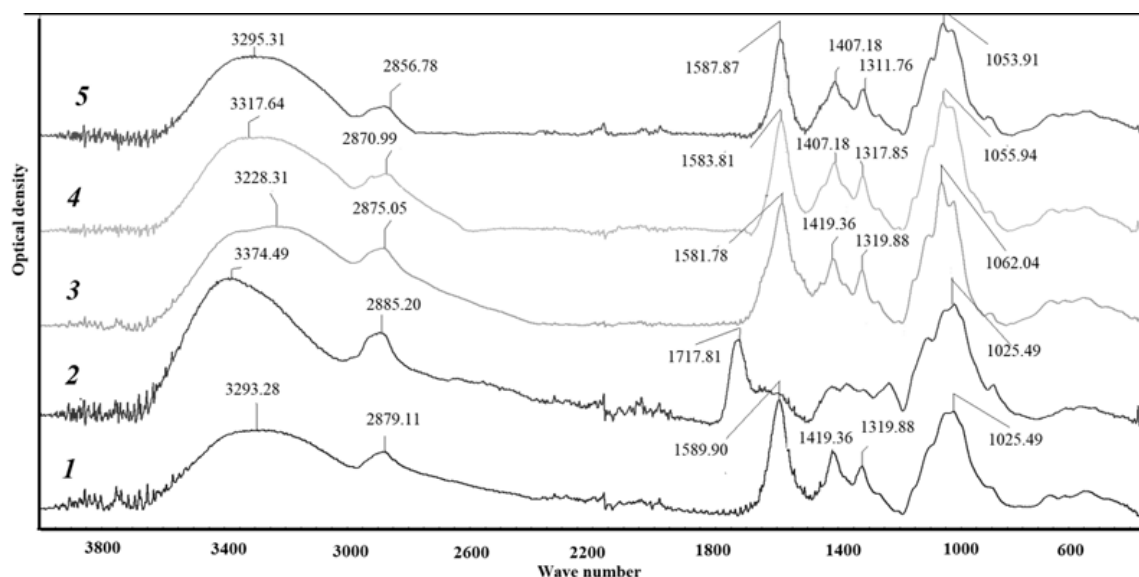


Рис. 2. ИК-спектры полисахаридов 1–5.

тике добычи нефти для предупреждения солеобразования широкое применение находит химический метод ингибирования с использованием фосфорсодержащих нефтепромысловых реагентов и органических полимеров ^{1–3}, недостаткам которых можно отнести малую термическую стойкость, чувствительность к содержанию ионов $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ и высокую токсичность.

Известно, что NaKMЦ может образовывать достаточно устойчивые и малорастворимые комплексы с ионом Ca^{2+} ¹⁶. Поэтому, предположив, что соли КМЦ с моноэтаноламинами также могут препятствовать процессам агрегации и агломерации кристаллов CaCO_3 из пересыщенных водных растворов и ингибировать солеотложение, мы изучили их влияние на процесс кристаллизации CaCO_3 .

Исследование солей КМЦ с этаноламинами **3–5**, как ингибиторов солеотложений, методом капиллярного тестирования при температуре 80 °С показало, что при концентрации 10–30 мг/л реагенты ингибируют процессы солеотложения CaCO_3 и их эффективность составляет 53–80 % (рис. 3, табл. 1).

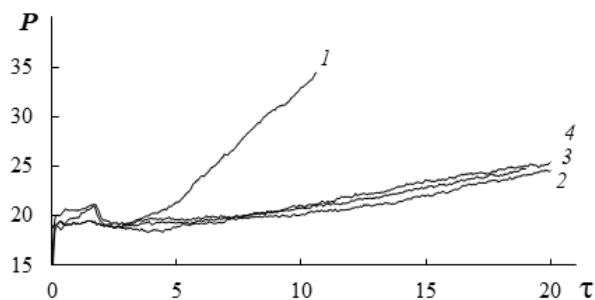


Рис. 3. Влияние полисахарида **3** на процесс солеотложения CaCO_3 (при 80 °С) при его концентрациях: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 50 мг/л; P – давление (кПа), τ – время (мин).

Эффективность ингибирования кристаллизации карбоната кальция при концентрации полисахаридов 10 мг/л снижается в ряду моноэтаноламмонийная **3**, диэтаноламмонийная **4**, триэтаноламмонийная **5** и натриевая соль КМЦ ¹. Следует отметить, что моноэтаноламмонийная соль КМЦ **3** по эффективности ингибирования в 2 раза превосходит NaKMЦ .

Таблица 1
Эффективность ингибирования CaCO_3 полисахаридами **1, 3–5**.

Полисахарид	Концентрация, мг/л		
	10	30	50
1	42	74	70
3	80	77	75
4	60	62	62
5	53	53	26

Полученные с помощью лазерного дифракционного анализатора данные по размерам образующихся кристаллов CaCO_3 показали, что в присутствии синтезированных аммонийных солей наблюдается уменьшение среднего размера кристаллов с 49.6 до 15.4–20.2 мкм.

Таким образом, взаимодействием этаноламинов с карбоксиметилцеллюлозой получены аммониевые соли КМЦ, которые концентрациях 10–30 мг/л с высокой эффективностью ингибируют процесс солеотложения CaCO_3 .

Экспериментальная часть

В работе использовали натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы **1** (Aldrich) с молекулярной массой 90 тыс., степень замещения 0.7; моноэтаноламин, диэтаноламин и триэтаноламин (Aldrich); соли CaCl_2 , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaCl , NaHCO_3 квалификации «ч.д.а.» (Химреактивснаб).

Влияние производных КМЦ на процесс ингибирования кристаллизации карбоната кальция проводили на модели минеральной воды типичной для месторождений Западной Сибири следующего ионного состав: Ca^{2+} – 250.8, Mg^{2+} – 85.3, Na^+ – 3120.2, Cl^- – 4492.1, HCO_3^- – 1720.5 мг/л (МПВ – модель пластовой воды Приобского месторождения).

Спектральные исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования «Химия» УФИХ УФИЦ РАН. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре *Bruker Avance-III 500* [с рабочими частотами 500.13 (^1H), 125.47 (^{13}C)] с использованием 5 мм датчика с Z-градиентом PABBO при постоянной температуре образца 298 К в D_2O , внутренний стандарт Me_4Si . ИК спектры снимали на спектрометре Фурье «*Nicolet iS 10*» с математическим обеспечением «*OMNIC*» в интервале частот 400–4000 см^{-1} . Температуры плавления определяли на приборе «*STUART SMP10*». Данные элементного анализа получали на СННС-анализаторе *Euro EA3000 HEKAtech GmbH*. Размеры образующихся кристаллов CaCO_3 регистрировали на лазерном дифракционном анализаторе размера частиц *Analysette 22 NanoTec plus*.

Эффективность полисахаридов **1**, **3–5** в качестве ингибиторов солеотложения определяли при температуре 80 °С и концентрациях 10, 30 и 50 мг/л методом, основанным на блокировании стального капилляра, образующимися кристаллами карбоната кальция. Модель пластовой воды, содержащей ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- и HCO_3^- прокачивали со скоростью 1 мл/мин через капилляр из нержавеющей стали длиной 2,5 м и внутренним диаметром 1 мм и фиксировали динамику перепада давления в капилляре, вызванную осаждением CaCO_3 .

Эффективность ингибирования определяли по формуле (1):

$$\text{Эд} = 100 \cdot (\Delta P_1 - \Delta P_2) / \Delta P_1 \quad (1)$$

где ΔP_1 – перепад давления на капилляре при прокачивании МПВ без полисахарида;

ΔP_2 – перепад давления на капилляре при прокачивании МПВ с полисахаридом.

Карбоксиметилцеллюлоза 2.

К 140 мл 20%-ного раствора H_2SO_4 в 70%-ном растворе этанола ($\text{pH}=2-2.5$) добавляли 5.0 г натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы **1** и перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 20 мин. Осадок отфильтровывали на фильтре «синяя лента», промывали 70% этиловым спиртом до отрицательного теста на сульфат ионы, сушили в вакууме до постоянной массы. Выход 4.51 г (97%). Белое мелкокристаллическое вещество. Температура начала разложения 148–150 °С. Физико-химические характеристики соединения **2** соответствовали литературным данным ^{13,17}.

Общая методика взаимодействия карбоксиметилцеллюлозы 2 с этаноламинами.

К суспензии 1 г КМЦ в 40 мл дистиллированной воды в трехгорлой колбе объемом 100 мл добавили этаноламин из расчета 2 моль на одну карбоксильную группу и перемешивали в течение 5 ч при температуре 80 °С. Высаживали изопропиловым спиртом, выпавший твердый продукт отфильтровывали и промывали на фильтре Шотта изопропиловым спиртом и сушили в вакууме до постоянного веса.

Моноэтаноламмонийная соль карбоксиметилцеллюлозы (3).

Из 1 г КМЦ и 0.422 (6.9 ммоль) моноэтаноламина получили 1.034 г (85%). Кристаллическое вещество белого цвета, желтеющее при 140–145 °С и обугливающееся при 200 °С. Найдено (%): С, 35.55; Н, 6.75; N, 3.0. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1062, 1320, 1419, 1582, 2875, 2900–3650 (ОН). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 2.99 т (2Н, NCH_2C), 3.67 т (2Н, OCH_2), 3.5–4.3 м (глюкозный фрагмент, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 41.33 (CH_2N); 57.73 (CH_2OH); 59.91 (C-7); 62.75 (C-7'); 70.35 (C-6); 71.21 (C-6'); 72.98–83.08 (C-2, C-3, C-4, C-5, C-2', C-3', C-4', C-5'); 101.6, 102.32 (C-1, C-1'); 177.85, 178.82 (C-8, C-8').

Диэтаноламмонийная соль карбоксиметилцеллюлозы (4).

Из 1 г Н-КМЦ и 0.727 (6.9 ммоль) диэтаноламина получили 1.222 г (89%). Кристаллическое вещество белого цвета, желтеющее при 140–145 °С и обугливающееся при 200 °С. Найдено (%): С, 38.3; Н, 6.15; N, 2.8. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1056, 1355, 1318, 1407, 1584, 2871, 2900–3650 (ОН). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 3.14 т (4Н, NCH_2C), 3.77 т (4Н, OCH_2), 3.2–4.18 м (глюкозный фрагмент, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 48.94 (CH_2N); 56.54 (CH_2OH); 59.88 (C-7); 62.80 (C-7');

70.36 (C-6'); 71.26 (C-6); 73.01 (C-5'); 73.65 - 83.13 (C-2, C-3, C-4, C-5, C-2', C-3', C-4'); 102.12, 102.28 (C-1, C-1'); 177.84, 178.78 (C-8, C-8').

Триэтаноламмонийная соль карбоксиметилцеллюлозы (5).

Из 1 г Н-КМЦ и 1.033 (6.9 ммоль) триэтанолamina получили 1.414 г (93%). Кристаллическое вещество белого цвета, желтеющее при 140–145 °С и обугливающееся при 200 °С. Найдено (%): С, 39.1; Н, 6.05; N, 2.65. ИК

спектр, ν , см⁻¹: 1054, 1312, 1407, 1588, 2857, 2900–3650 (ОН). Спектр ЯМР ¹H (δ , м.д.): 3.24 т (4Н, NCH₂C), 3.48 т (2Н, NCH₂C), 3.86 т (4Н, OCH₂), 3.95 т (2Н, OCH₂), 3.2–4.18 м (глюкозный фрагмент, ОН). Спектр ЯМР ¹³C (δ , м.д.): 48.95 (CH₂N); 56.54 (CH₂OH); 59.97 (C-7); 62.75 (C-7'); 70.32 (C-6'); 71.21 (C-6); 72.99 - 83.08 (C-2, C-3, C-4, C-5, C-2', C-3', C-4', C-5'); 102.06, 102.37 (C-1, C-1'); 177.79, 178.80 (C-8, C-8').

Литература

1. Fink J. Oil Field Chemicals.— Gulf Professional Publishing, 2003.— 495 p.
2. Маркин А.Н., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В. Нефтепромысловая химия: практическое руководство.— Владивосток: Дальнаука, 2011.— 288 с.
3. Волошин А.И., Гусаков В.Н., Фахреева А.В., Докичев В.А. Ингибиторы для предотвращения солеотложения в нефтедобыче // Нефтепромысловое дело.— 2018.— №11.— С.60-72.
4. Фахреева А.В., Гусаков В.Н., Волошин А.И., Томилов Ю.В., Нифантьев Н.Э., Докичев В.А. О влиянии натрий- карбоксиметилцеллюлозы на ингибирование солеотложения карбоната и сульфата кальция // ЖПХ.— 2016.— Т.89, №12.— С.1541-1545.
5. Докичев В.А., Фахреева А.В., Волошин А.И., Гусаков В.Н., Ишмиyarov Э.Р., Грабовский С.А. Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы как базовый реагент для создания линейки «зеленых» нефтепромысловых реагентов // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса.— 2018.— №5.— С. 43-48.
6. Ишмуратов Ф.Г., Рахимова Н.Т., Ишмиyarov Э.Р., Волошин А.И., Гусаков В.Н., Томилов Ю.В., Нифантьев Н.Э., Докичев В.А. Новый «зеленый» полисахаридный ингибитор газогидратообразования на основе натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы // ЖПХ.— 2018.— Т.91, №4.— С.584-587.
7. Fakhreeva A.V., Voloshin A.I., Musin F.F., Telin A.G., Dokichev V.A. Carboxymethylcellulose sodium salt — effective «green» reagent for management of calcium carbonate crystallization and natural gas hydrate formation // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.— 2019.— V.525, no.012050.
8. Xu Z., Zhao Y., Wang J., Chang H. Inhibition of calcium carbonate fouling on heat transfer surface using sodium carboxymethyl cellulose // Applied Thermal Engineering.— 2018.— V.148.— Pp.1074-1080.
9. Sastri V.S. Green corrosion inhibitors: theory and practice.— Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2011.— 328 p.
10. Kesavan D., Gopiraman M., Et. Sulochana N. Green inhibitors for corrosion of metals: a review // Chemical Science Review and Letters.— 2012.— V.1.— Pp.1-8.

References

1. Fink J. [Oil Field Chemicals]. Gulf Professional Publishing, 2003, 495 p.
2. Markin A. N., Nizamov R. E., Sukhoverkhov S. V. *Neftpromyslovaya khimiya: prakticheskoe rukovodstvo* [Oilfield chemistry: a practical guide]. Vladivostok, Dalnauka Publ., 2011, 288 p.
3. Voloshin A.I., Gusakov V.N., Fakhreeva A.V., Dokichev V.A. *Ingibitory dlya predotvrashcheniya soletlozheniya v nefte dobyche* [Scaling prevention inhibitors in oil production] *Neftpromislovoye delo* [Oil field], 2018, no.11, pp.60-72. doi: 10.30713/0207-2351-2018-11-60-72.
4. Fakhreeva A.V., Gusakov V.N., Voloshin A.I., Tomilov Y.V., Nifant'ev N.E., Dokichev V.A. [Effect of sodium-carboxymethylcellulose on inhibition of scaling by calcium carbonate and sulfate] *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2016, vol.89, no.12, pp1955-1959. doi:10.1134/s1070427216120053.
5. Dokichev V.A., Fakhreeva A.V., Voloshin A.I., Gusakov V.N., Ishmiyarov E.R., Grabovsky S.A. *Natriyevaya sol' karboksimetilsellyulozy kak bazovyy reagent dlya sozdaniya lineyki «zelenykh» neftepromyslovykh reagentov* [Natrium salt of carboxymethyl cellulose as a basic reagent for creating a line of "green" oilfield reagents]. *Oborudovaniye i tekhnologii dlya neftegazovogo kompleksa* [Equipment and technologies for oil and gas complex], 2018, no.5, pp.43-48. doi: 10.30713/1999-6934-2018-5-43-48.
6. Ishmuratov F.G., Rakhimova N.T., Ishmiyarov E.R., Voloshin A.I., Gusakov V.N., Tomilov Y.V., Nifant'yev N.E. Dokichev V.A. [New «Green» Polysaccharidal Inhibitor of Gas Hydrate Formation on the Basis of Carboxymethylcellulose Sodium Salt]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2018, vol.91, no.4, pp.653-656. doi:10.1134/s1070427218040183.
7. Fakhreeva A.V., Voloshin A.I., Musin F.F., Telin A.G., Dokichev V.A. [Carboxymethylcellulose sodium salt — effective «green» reagent for management of calcium carbonate crystallization and natural gas hydrate formation]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, vol.525, no.012050. doi: 10.1088/1757-899x/525/1/012050.
8. Xu Z., Zhao Y., Wang J., Chang H. [Inhibition of calcium carbonate fouling on heat transfer surface using sodium carboxymethyl cellulose] *Applied Thermal Engineering*, 2018, vol.148,

11. Fraser-Reld B.O., Tatsuta K., Thlem J. et al. Glycoscience. Chemistry and Chemical Biology.— Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2008.— 2946 p.
12. Pettignano A., Charlot A., Fleury E. Carboxyl-functionalized derivatives of carboxymethyl cellulose: towards advanced biomedical applications // *Polymer Reviews*.— 2019.— V.59, is.3.— Pp.510-560.
13. Heinze T., Koschella A. Carboxymethyl Ethers of Cellulose and Starch — A Review // *Macromolecular Symposia*.— 2005.— V.223, №1.— Pp.13-40.
14. European Patent № 0170053 B1. Quaternary ammonium salts of carboxymethylcellulose / Namikoshi H., Ohmiya T. // 1985.
15. Patent US №4 617 385. Quaternary ammonium salts of carboxymethylcellulose / Namikoshi H., Ohmiya T. // 1986.
16. Алексеев Ю.Е., Гарновский А.Д., Жданов Ю.А. Комплексы природных углеводов с катионами металлов // *Успехи химии*.— 1998.— Т.67.— С.723-744.
17. Kono H., Yunoki S., Shikano T., Fujiwara M., Erata T., Takai, M. CP/MAS 13C NMR Study of Cellulose and Cellulose Derivatives. 1. Complete Assignment of the CP/MAS 13C NMR Spectrum of the Native Cellulose // *Journal of the American Chemical Society*.— 2002.— V.124, №25.— Pp.7506-7511.
9. Sastri V. S. [Green corrosion inhibitors: theory and practice]. Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons Inc., 2011, 328 p.
10. Kesavan D., Gopiraman M., Et. Sulochana N. [Green inhibitors for corrosion of metals: a review]. *Chemical Science Review and Letters*, 2012, vol.1, pp.1-8.
11. Fraser-Reld B.O., Tatsuta K., Thlem J. et al. [Glycoscience. Chemistry and Chemical Biology]. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2008, 2946 p.
12. Pettignano A., Charlot A., Fleury E. [Carboxyl-functionalized derivatives of carboxymethyl cellulose: towards advanced biomedical applications]. *Polymer Reviews*, 2019, vol.59, is.3, pp.510-560. doi:10.1080/15583724.2019.1579226.
13. Heinze T., Koschella A. [Carboxymethyl Ethers of Cellulose and Starch — A Review] *Macromolecular Symposia*, 2005, vol.223, no.1, pp.13-40. doi: 10.1002/masy.200550502.
14. Namikoshi H., Ohmiya T. [Quaternary ammonium salts of carboxymethylcellulose]. European Patent, no.0170053 B1, 1985.
15. Namikoshi H., Ohmiya T. [Quaternary ammonium salts of carboxymethylcellulose]. Patent US, no.4617385, 1986.
16. Alekseev Y.E., Garnovskii A.D., Zhdanov Y.A. [Complexes of natural carbohydrates with metal cations]. *Russian Chemical Reviews*, 1998, vol.67, no.8, pp. 649-669. doi:10.1070/rc1998v067n08abeh000343.
17. Kono H., Yunoki S., Shikano T., Fujiwara M., Erata T., Takai, M. [CP/MAS 13C NMR Study of Cellulose and Cellulose Derivatives. 1. Complete Assignment of the CP/MAS 13C NMR Spectrum of the Native Cellulose]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, vol.124, no.25, pp.7506-7511. doi: 10.1021/ja010704o.

А. Д. Чепелева (студ.)¹, А. М. Гробов (к.х.н., доц.)¹,
В. А. Мачтин (к.х.н., доц.)², О. А. Ясинский (д.х.н., проф.)³

ОСОБЕННОСТИ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТИЛВИНИЛПИРИДИНА

¹ Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, кафедра общей и физической химии
150000, г. Ярославль, ул. Советская, 14; e-mail: physchem@uniyar.ac.ru

² Ярославский государственный технический университет, кафедра общей и физической химии
150023, г. Ярославль, Московский пр., 88; e-mail: macht-yar1@yandex.ru

³ Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I,
кафедра инженерной химии и естествознания,
190031, Г. Санкт-Петербург, Московский пр., 9; e-mail: oleg.yasinsk@yandex.ru, walker_79@mail.ru

N. D. Chepeleva, A. M. Grobov, V. A. Machtin, O. A. Yasinsky

FEATURES OF LIQUID-PHASE OXIDATION OF METHYLVINYLPYRIDINE

¹ P.G. Demidov Yaroslavl' State University,
14 Sovetskaya str., Russia, 150003 Yaroslavl'; e-mail: physchem@uniyar.ac.ru

² Yaroslavl State Technical University,
88, Moskovsky pr., 150023, Yaroslavl, Russia; e-mail: macht-yar1@yandex.ru

³ Emperor Alexander I St. Petersburg State Transport University
9, Moskovskii Prospekt Str., 190031, S-Petersburg, Russia; e-mail: oleg.yasinsk@yandex.ru, walker_79@mail.ru

Представлены кинетические закономерности и состав продуктов окисления 2-метил-5-винилпиридина. Показано, что в отличие от 2- и 4-винилпиридина при окислении этого мономера существенную роль играет реакция отрыва атома водорода от СН-связи. Наряду с присоединением $\text{MO}_2\cdot$ к π -связи возможна их реакция с атомом водорода метильной группы.

Ключевые слова: винилпиридины; механизм процесса; радикально-цепное окисление.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №20-13-00148).

Как показано в наших предыдущих работах, механизм жидкофазного окисления винилпиридинов описывается известной кинетической схемой (схема 1) с доминирующей реакцией присоединения полипероксирадикала к двойной связи^{1,2}. При этом отмечалось, что при окислении 2-метил-5-винилпиридина не исключено и взаимодействие пероксирадикала с СН-связью группы CH_3 . Получение такой

The kinetic patterns and composition of the oxidation products of 2-methyl-5-vinylpyridine are presented. It is shown that, in contrast to 2- and 4-vinylpyridine, in the oxidation of this monomer, the reaction of the abstraction of a hydrogen atom from the CH-bond. Along with the addition of $\text{MO}_2\cdot$ to the π -bond, their reaction with the hydrogen atom of the methyl group is possible.

Key words: chain oxidation; mechanism of the process; vinyl pyridine.

This work was supported by the Russian Science Foundation (grant №20-13-00148).

информации важно для понимания влияния структуры гетероцикла на реакционную способность заместителя в пиридиновом кольце. Поэтому целью настоящей работы и явилось уточнение известного механизма кинетически и физико-химическими методами.

Дата поступления 22.04.20

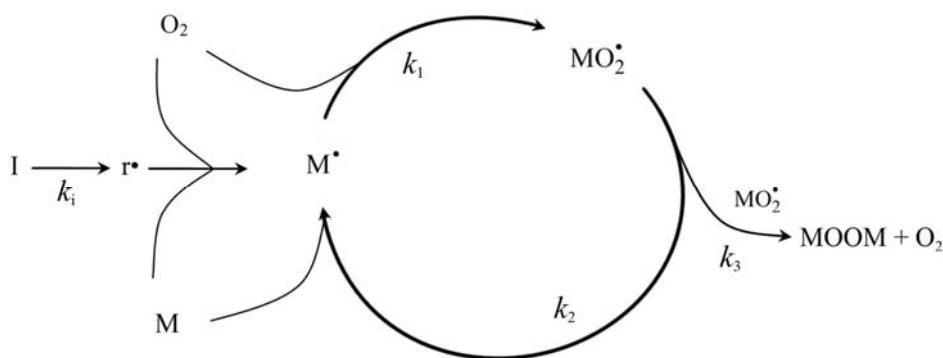


Схема 1.

Методика эксперимента

Субстратом окисления служил 2-метил-5-винилпиридин (МВП, ОАО НИИ «Ярсинтез»); растворителем — хлорбензол (Хб, Sigma).

Кинетическую чистоту субстрата окисления и растворителя контролировали с помощью высокоэффективного жидкостного хроматографа Flexag и газового хромато-масс-спектрометра Clarus 680T MS (фирма PerkinElmer, USA). Концентрация основного компонента $\geq 99.6\%$.

Во всех экспериментах концентрация МВП в хлорбензоле составляла 50% об.

Инициатор АИБН (АО «ЭКОС-1», Россия) трижды перекристаллизовывали из этанола и сушили в вакууме.

Кинетику поглощения кислорода изучали с помощью автоматизированного высокочувствительного капиллярного микровольнометра, конструкция ячейки которого позволяла вводить и отбирать пробы по ходу опыта ³.

Скорость иницирования (W_i) определяли методом ингибиторов по формуле ⁴:

$$W_i = 2[\text{InH}]_0 / \tau_{\text{ind}},$$

где τ_{ind} — длительность индукционного периода;
 $[\text{InH}]_0$ — концентрация фенольного ингибитора С-1.

Концентрацию гидропероксидов определяли методом иодометрического титрования, а полипероксидов — полярографически (полярограф LP 9) по известной методике ⁵.

Обработка кинетических данных проводилась по оптимизационной программе Кинетика 2012 ⁶.

Результаты и их обсуждение

Начальная скорость окисления (W_0) МВП постоянна во времени, не зависит от парциального давления кислорода в диапазоне

20–100 кПа и прямо пропорциональна $[\text{M}]$ и $W_i^{0.5}$ (рис. 1).

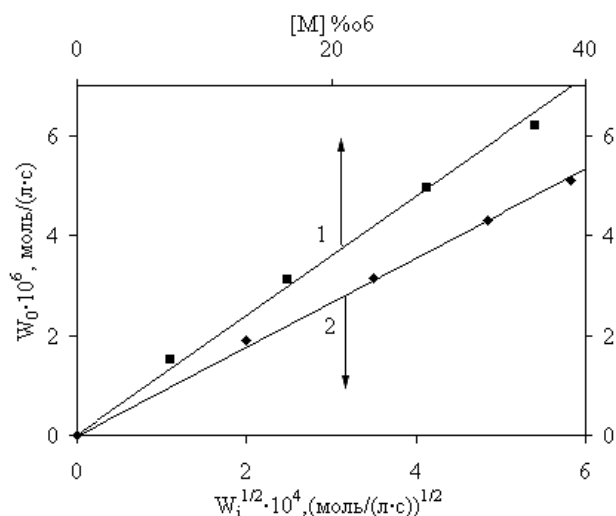


Рис. 1. Зависимость W_0 МВП от его концентрации в хлорбензоле (1) и $W_i^{0.5}$ (2, $[\text{МВП}] = 2.0$ моль/л); 323 К, $W_i = 3.3 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с)

Результаты анализа продуктов окисления, полученных автоокислением МВП при 323 К в течение 4-х ч, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Продукты окисления МВП		
$[\text{O}_2] \cdot 10^2$, моль/л	$[\text{ROOH}] \cdot 10^2$, моль/л	$[\text{MOOM}] \cdot 10^2$, моль/л
2.1	0.2	2.0

* — поглощение кислорода; ** — иодометрия;

*** — полярография

При аналогичном анализе для 2- и 4-винилпиридина ROOH практически не обнаружено ¹.

Эти результаты показывают, что наряду с присоединением $\text{MO}_2\cdot$ к π -связи возможна их реакция с атомом водорода метильной группы. Отсюда можно заключить, что вопрос о детальном механизме окисления винилпиридинов еще далеко не решен.

Литература

1. Казнина М.А., Гробов А.М., Тихонов И.В., Плисс Е.М., Русаков А.И. Кинетические закономерности и механизм окисления винилпиридинов // Баш. хим. ж.— 2011.— Т.18, №1.— С.95-97.
2. Казнина М.А., Гробов А.М., Тихонов И.В., Сирик А.В., Плисс Е.М., Русаков А.И. Реакционная способность винилпиридинов в реакциях с кумилпероксирадикалом // Баш. хим. ж.— 2011.— Т.18, №2.— С.12-14.
3. Denisov E.T. Afanas'ev I B. Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology.— CRC Press, 2005.— 992 p.
4. Loshadkin D.V., Roginsky V.A., Pliss E.M. Substituted *p*-hydroquinones as a chain-breaking antioxidant during the oxidation of styrene // International Journal of Chemical Kinetics.— 2002.— V.34, №3.— Pp.162-171.
5. Никаноров А.А., Плисс Е.М. Полярографическое определение поли- и гидропероксидов при их совместном присутствии.— Черкассы, 1984.— 12 с. Деп. в ВИНТИ №155-ХП-Д84.
6. Соколов А.В., Лошадкин Д.В., Попов С.В., Плисс Е.М. Кинетика 2012 — Программа для расчёта кинетических параметров химических и биологических процессов. Официальный бюллетень федеральной службы по интеллектуальной собственности «программы для ЭВМ // Базы данных. Топологии интегральных микросхем».— 2013.— №3. http://www1.fips.ru/fips_servlet/fips_servlet?db=evm&rn=3028&docnumber=2013612187&typefile=html.

References

1. Kaznina M.A., Grobov A.M., Tikhonov I.V., Pliss Ye.M., Rusakov A.I. *Kineticheskiye zakonomernosti i mekhanizm okisleniya vinilpiridinov* [Kinetic laws and mechanism of vinylpyridine oxidation]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2011, vol.18, no.1, pp.95-97.
2. Kaznina M.A., Grobov A.M., Tikhonov I.V., Sirik A.V., Pliss Ye.M., Rusakov A.I. *Reaktsionnaya sposobnost' vinilpiridinov v reaktsiyakh s kumilperoksiradikalom* [Reactivity of vinylpyridines in reactions with cumylperoxyradical]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2011, vol.18, no.2, pp.12-14.
3. Denisov E.T. Afanas'ev I B. [Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology]. CRC Press, 2005, 992 p.
4. Loshadkin D.V., Roginsky V.A., Pliss E.M. [Substituted *p*-hydroquinones as a chain-breaking antioxidant during the oxidation of styrene]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2002, vol.34, no.3, pp.162-171.
5. Nikanorov A.A., Pliss Ye.M. *Polyarograficheskoye opredeleniye poli- i gidroperoksidov pri ikh sovmestnom prisutstvii* [Polarographic determination of poly- and hydroperoxides in their joint presence]. Cherkassy, VINITI Publ. 1984, 12 p.
6. Sokolov A.V., Loshadkin D.V., Popov S.V., Pliss Ye.M. *Kinetika 2012 — Programma dlya raschota kineticheskikh parametrov khimicheskikh i biologicheskikh protsessov. Ofitsial'nyy byulleten' federal'noy sluzhby po intellektual'noy sobstvennosti «programmy dlya EVM* [Kinetics 2012 — Program for calculating the kinetic parameters of chemical and biological processes. Official Bulletin of the Federal Service for Intellectual Property «Computer Programs»]. Bazy dannykh. Topologii integral'nykh mikroskhem pDatabases. Topologies of Integrated Circuits], 2013, no.3. http://www1.fips.ru/fips_servlet/fips_servlet?db=evm&rn=3028&docnumber=2013612187&typefile=html.

Г. Ф. Вафина (к.х.н., с.н.с.)

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ КАРКАСНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОПИМАРОВОЙ КИСЛОТЫ

Уфимский институт химии УФИЦ РАН,
лаборатория биоорганической химии и катализа
450054, г. Уфа, пр. Октября, 71; тел. (347)2355288, e-mail: vafina@anrb.ru

G. F. Vafina

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SOME CAGE DERIVATIVES OF QUINOPIMARIC ACID

Ufa Institute of Chemistry of Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences
71, Prospect Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia; e-mail: vafina@anrb.ru

Обнаружение среди производных адамантана соединений, проявляющих антивирусную активность, а также успешных в лечении нейродегенеративных заболеваний стимулировало интерес к их структурным аналогам — пентациклоундеканам и додеканам. Среди последних немаловажное место занимают пентациклододекановые производные левопимаровой кислоты — оптически активного растительного метаболита, выделяемого из сосновой живицы. Представлен обобщающий обзор по синтезу и некоторым химическим трансформациям каркасных производных хинопимаровой кислоты, приводящим к так называемым *aza*-«птичьим клеткам» (в том числе димерным), 16-сульфанил-15-окса-«птичьим клеткам» и сложнотерпеноидным производным окса-«птичьей клетки».

Ключевые слова: адамантан; антивирусная активность; каркасные производные; окса-«птичья клетка»; хинопимаровая кислота.

Работа выполнена по теме гос. задания №АААА-А20-120012090026-9 «Синтез биологически активных гетероциклических и терпеноидных соединений».

Интерес к изучению каркасных соединений появился в 60-х годах XX в. после обнаружения у 1-аминоадамантана, более известного как амантидин, антивирусной активности против широкого круга вирусов, включая вирусы гриппа, гепатита С и герпеса опоясывающей невралгии, а также благотворного влияния на пациентов с заболеванием Паркинсона ¹. Из литературы известно, что полициклические

The discovery among compounds of adamantane derivatives of compounds exhibiting antiviral activity, as well as successful in the treatment of neurodegenerative diseases, stimulated interest in their structural analogues — pentacycloundecans and dodecans. Among the latter, pentacyclododecane derivatives of levopimaric acid, an optically active plant metabolite secreted from pine resin, occupy an important place. A general review of the synthesis and some chemical transformations of quinopimaric acid cage derivatives, leading to *aza*-«bird cages» (including dimeric), 16-sulfanyl-15-oxa-«bird cages» and ester derivatives of oxa-«bird cage», is presented.

Key words: adamantane; antiviral activity; cage derivatives; oxa-«bird cage»; quinopimaric acid.

The work is done on the theme of the state tasks No.АААА-А20-120012090026-9 «Synthesis of biologically active heterocyclic and terpenoid compounds».

каркасные соединения, связанные боковой цепью с другими препаратами, усиливают липофильные свойства лекарств. Вдобавок, включение таких полициклических фрагментов дает метаболическую стабильность, тем самым пролонгируя фармакологический эффект препарата ².

Структурное сходство между полициклической каркасной структурой адамантана и пентациклоундеканом или пентациклододеканом, так называемыми «птичьими клетками»,

Дата поступления 28.05.20

подвигло многие научно-исследовательские группы на исследование синтеза и химических свойств этих каркасных полициклических молекул.

Целью настоящего обзора является обобщение результатов исследований, посвященных синтезу и некоторым химическим свойствам каркасных соединений ряда пентациклододекана, содержащих дитерпеновый фрагмент.

Дитерпеносодержащие пентациклододеканы получены фотолизом диеновых аддуктов левопимаровой кислоты и п-бензохинона или его производных^{3,4}. При этом исход фотоциклизации зависит от природы растворителя (схема 1, табл. 1). Фотолиз хинопимаровой кислоты в пирексовом сосуде в растворе этилацетата или петролейного эфира (фракция 40–70 °С) с почти количественным выходом приводит к каркасному γ -дикетону **2а**, тогда, как в

растворе бензола или 1,4-диоксана образуется *окса*-«птичья клетка» **3а**². Фотолиз в растворе метанола сопровождается реакцией трансаннулярной циклизации с участием растворителя. Следует отметить, что не все производные хинопимаровой кислоты вступают в реакцию трансаннулярной циклизации с участием метанола. В эту реакцию не вступают сама хинопимаровая кислота **1а** и ее 3-ацетиламинопроизводное **1е**. В случае метил-, хлорзамещенных хинопимаровых кислот, метиловых эфиров хлор- и 3-ацетиламинозамещенных хинопимаровых кислот, атака нуклеофила происходит по кето-группе, находящейся в γ -положении к атому заместителя (схема 2). В табл. 1 показана зависимость и соотношение продуктов фотолиза хинопимаровой кислоты и ее производных от растворителя. Как видно из таблицы, наличие хлора в молекуле хинопимаровой кис-

Таблица 1

Зависимость и соотношение продуктов фотолиза хинопимаровой кислоты и ее производных от природы растворителя

Исходная хинопимаровая кислота	Продукты фотолиза, их соотношение				
	метанол	этилацетат	петр. эфир	бензол	диоксан
1а , R=R ₁ =H	3а	2а	2а	3а	3а
1б , R=Me, R ₁ =H	2б + 3б , 1:1	2б	2б	2б	2б
1в , R=H, R ₁ =Me	3г	2в	-	2в + 3в , 1:3	-
1г , R=H, R ₁ =Cl	3е	3д	3д	3д	-
1д , R=Me, R ₁ =Cl	3ж	2г + 3з , 1:7	3з	2г + 3з , 1:1.7	-
1е , R=H, R ₁ =NHAc	2д + 3и , 1:9	3и + неидентиф. продукт, 5.3:1	3д	3и + 2 неидент. продукта	-
1ж , R=Me, R ₁ =NHAc	2е + 3л , 2.3:1	2е + неидентиф. продукт, 2:1	2е + 3к , 6:1	3к	-

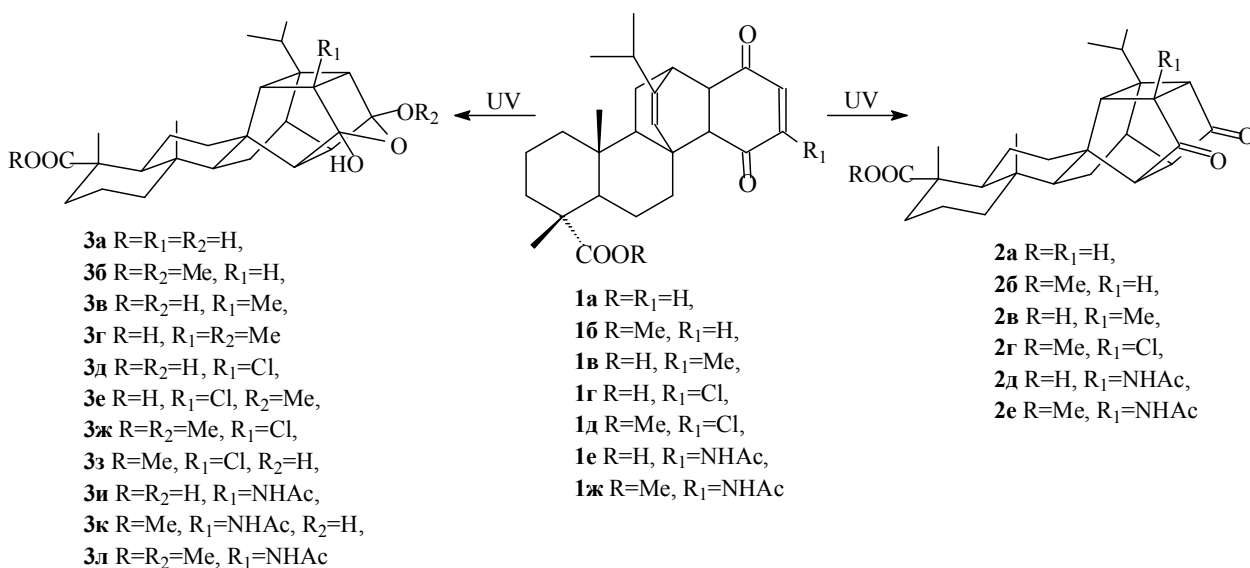


Схема 1

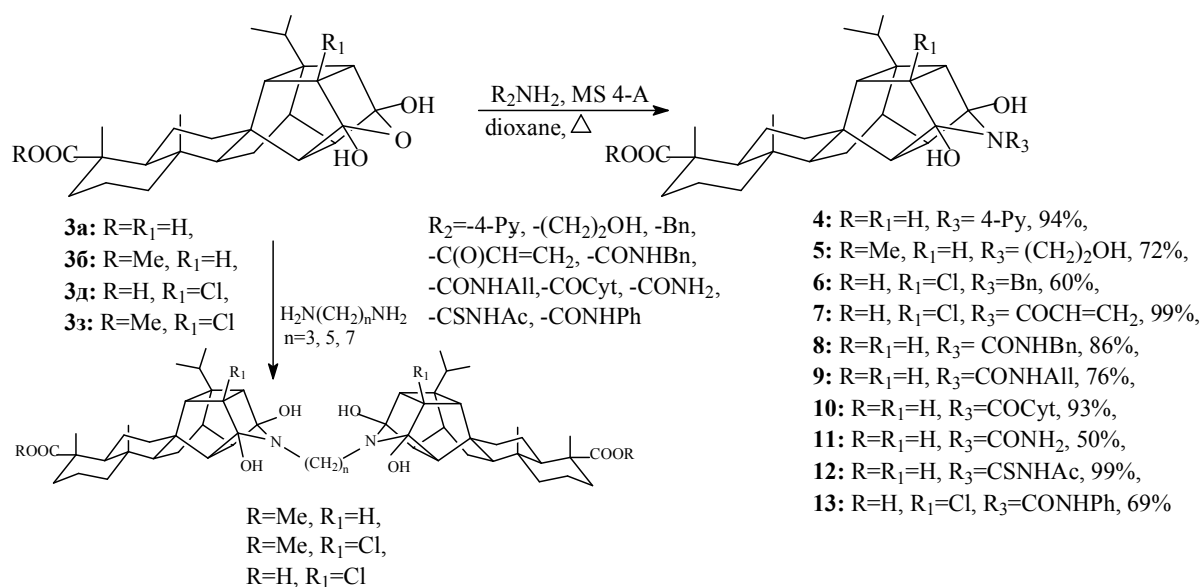


Схема 2

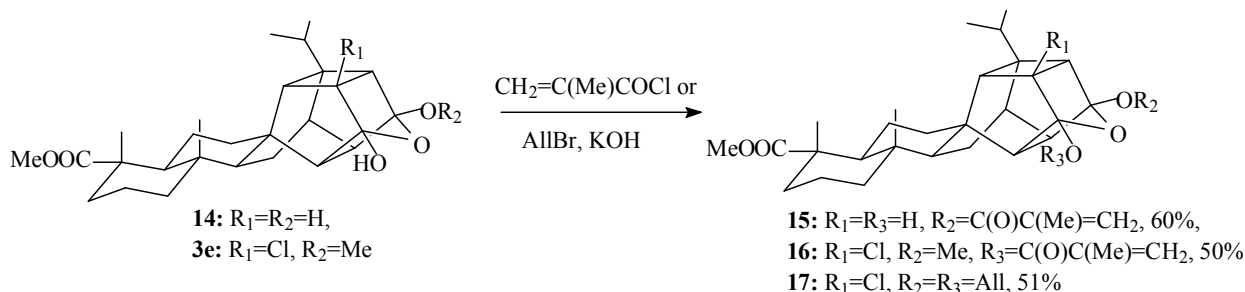


Схема 3

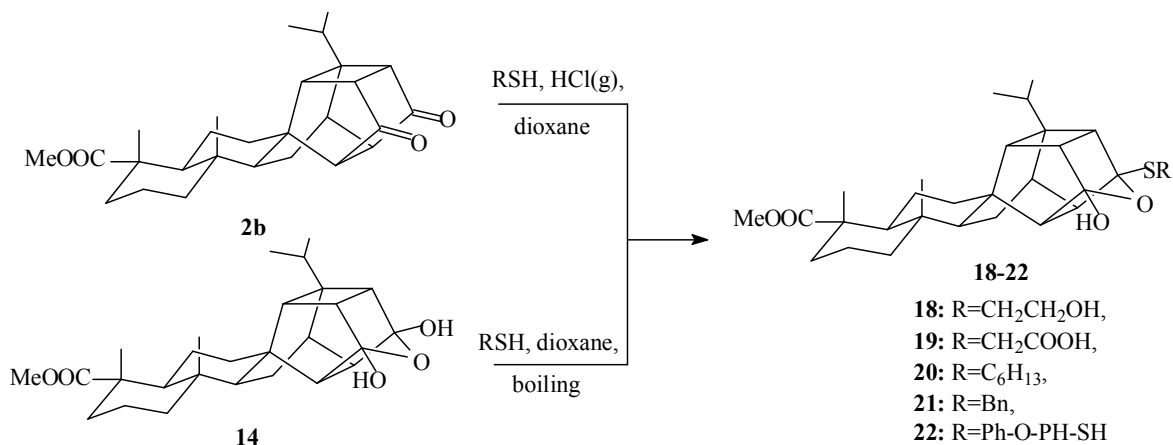


Схема 4

лоты стимулирует образование *окса*-«птичьей клетки».

Обнаружение присущей аминокислотным производным адамантана разнообразной биологической активности ⁵⁻¹⁰ направила наше внимание на получение пентациклододециламинов. Реакция *окса*-«птичьей клетки» с первичными аминами, амидами, тио- и карбамидами положена в основу получения дитерпеновых *аза*-«птичьих клеток» **4-13** ¹¹. Так же были синтезированы бимолекулярные линкер-

носвязанные производные *аза*-«птичьих клеток» ¹².

Синтез сложноэфирных производных дитерпеновой *окса*-«птичьей клетки» **15-17** описан в работе ¹³ (схема 3).

16-Сульфонипроизводные получены пропусканием газообразного HCl через смесь каркасного γ -дикетона **2b** и 3-х эквивалентов меркаптана в растворе безводного диоксана **14** или при кипячении *окса*-«птичьей клетки» **14** с эквимольным количеством меркаптана

в растворе безводного диоксана **15**. В качестве меркаптанов использовались меркаптоэтанол, тиогликолевая кислота, гексилмеркаптан, бензилмеркаптан и 4-(4-сульфанилфеноксифенил-гидросульфид. Во всех случаях с высоким выходом образуются серосодержащие *окса-«птичьи клетки»* **18–22** (схема 4).

Литература

1. Geldenhuys W. J., Malan S. F., Bloomquist J. R., Marchland A. P., Vander Schyf C. J. Pharmacology and structure-activity relationships of bioactive polycyclic cage compounds: A focus on pentacycloundecane derivatives // *Med. Res. Rev.*— 2005.— V.25, №1.— Pp.21-48.
2. Brookes K.B., Hickmott P.W., Jutle K.K., Schreyer C.A. Introduction of pharmacophoric groups into polycyclic systems. Part 4. Aziridine, oxiran, and tertiary β -hydroxyethylamine derivatives of adamantane // *S. Afr. J. Chem.*— 1992.— V.45.— Pp.8-11.
3. Vafina G.F., Fazlyev R.R., Lobov A.N., Spirikhin L.V., Galin F.Z. Photocyclization of quinopimaric acid and its derivatives // *Russ. J. Org. Chem.*— 2010.— V.46, №9.— Pp.1364-1368.
4. Кузьмич Р.В., Вафина Г.Ф., Галин Ф.З., Юнусов М.С. Синтез каркасных производных на основе 2- и 3-метилхинопимаровых кислот // *Вестник Башкирского университета*.— 2011.— Т.16, №4.— С.1144-1146.
5. Joubert J., van Dyk S., Green I.R., Malan S.F. Synthesis and evaluation of fluorescent heterocyclic aminoadamantanes as multifunctional neuroprotective agents // *Bioorg. Med. Chem.*— 2011.— Pp.3935-3944.
6. Kim I.-H., Lee I.-H., Nishiwaki H., Hammock B.D., Nishi K. Structure-activity relationships of substituted oxyoxalamides as inhibitors of the human soluble epoxide hydrolase // *Bioorg. Med. Chem.*— 2014.— Pp.1163-1175.
7. Mori Sh., Takeuchi Y., Tanatani A., Kagechika H., Fujii Sh. Development of 1,3-diphenyladamantane derivatives as nonsteroidal progesterone receptor antagonists // *Bioorg. Med. Chem.*— 2015.— Pp.803-809.
8. Meng Q., Luo H., Chen Y., Wang T., Yao Q. Synthesis of novel [1,2]-diamines with antituberculosis activity // *Bioorg. Med. Chem. Lett.*— 2009.— Pp.5372-5375.
9. Gopalan B., Ponpandian Th., Kachhadia V., Bharathimohan K., Vignesh R., Sivasudar V., Narayanan Sh., Mandar B., Praveen R., Saranya N., Rajagopal S., Rajagopal S. Discovery of adamantane based highly potent HDAC inhibitors // *Bioorg. Med. Chem. Lett.*— 2013.— Pp.2532-2537.
10. Kumamoto T., Nakajima M., Uga R., Ihayazaka N., Kashiwara H., Katakawa K.b, Ishikawa T., Saiki R., Nishimura K., Igarashi K. Design, synthesis, and evaluation of polyamine-memantine hybrids as NMDA channel blockers // *Bioorg. Med. Chem.*— 2018.— Pp.603-608.

Таким образом, рассмотренный в обзоре материал не только существенно дополняет общую картину синтетических трансформаций полициклических каркасных соединений, но и значительно расширяет представления о синтетическом потенциале каркасных соединений типа «птичья клетка».

References

1. Geldenhuys W. J., Malan S. F., Bloomquist J. R., Marchland A. P., Vander Schyf C. J. [Pharmacology and structure-activity relationships of bioactive polycyclic cage compounds: A focus on pentacycloundecane derivatives]. *Med. Res. Rev.*, 2005, vol.25, no.1, pp.21-48.
2. Brookes K.B., Hickmott P.W., Jutle K.K., Schreyer C.A. [Introduction of pharmacophoric groups into polycyclic systems. Part 4. Aziridine, oxiran, and tertiary β -hydroxyethylamine derivatives of adamantane]. *S. Afr. J. Chem.*, 1992, vol.45, pp.8-11.
3. Vafina G.F., Fazlyev R.R., Lobov A.N., Spirikhin L.V., Galin F.Z. [Photocyclization of quinopimaric acid and its derivatives]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2010, vol.46, no.9, pp.1364-1368.
4. Kuz'mich R.V., Vafina G.F., Galin F.Z., Yunusov M.S. *Sintez karkasnykh proizvodnykh na osnove 2- i 3-metilkhinopimarovykh kislot* [Synthesis of cage derivatives based on 2- and 3-methylquinopimaric acids]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of Bashkir University], 2011, vol.16, no.4, pp.1144-1146.
5. Joubert J., van Dyk S., Green I.R., Malan S.F. [Synthesis and evaluation of fluorescent heterocyclic aminoadamantanes as multifunctional neuroprotective agents]. *Bioorg. Med. Chem.*, 2011, pp.3935-3944.
6. Kim I.-H., Lee I.-H., Nishiwaki H., Hammock B.D., Nishi K. [Structure-activity relationships of substituted oxyoxalamides as inhibitors of the human soluble epoxide hydrolase]. *Bioorg. Med. Chem.*, 2014, pp.1163-1175.
7. Mori Sh., Takeuchi Y., Tanatani A., Kagechika H., Fujii Sh. [Development of 1,3-diphenyladamantane derivatives as nonsteroidal progesterone receptor antagonists]. *Bioorg. Med. Chem.*, 2015, pp.803-809.
8. Meng Q., Luo H., Chen Y., Wang T., Yao Q. [Synthesis of novel [1,2]-diamines with antituberculosis activity]. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2009, pp.5372-5375.
9. Gopalan B., Ponpandian Th., Kachhadia V., Bharathimohan K., Vignesh R., Sivasudar V., Narayanan Sh., Mandar B., Praveen R., Saranya N., Rajagopal S., Rajagopal S. [Discovery of adamantane based highly potent HDAC inhibitors]. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2013, pp.2532-2537.
10. Kumamoto T., Nakajima M., Uga R., Ihayazaka N., Kashiwara H., Katakawa K.b, Ishikawa T., Saiki R., Nishimura K., Igarashi K. [Design, synthesis, and evaluation of polyamine-memantine hybrids as NMDA channel blockers]. *Bioorg. Med. Chem.*, 2018, pp.603-608.

11. Vafina G.F., Kuz'mich R.V., Galin F.Z., Yunusov M.S. Synthesis of *aza*-analogs of quinopimaric acid scaffold derivatives // *Chemistry Of Natural Compounds*.— 2013.— V.49, №4.— Pp.639-644.
12. Вафина Г.Ф., Кузьмич Р.В., Галин Ф.З., Юнусов М.С. Синтез линкерносвязанных производных *аза*-«птичьей клетки» из фотоаддуктов хинопимаровой кислоты // *Вестник Башкирского университета*.— 2013.— Т.18, №3.— С.674-678.
13. Кузьмич Р.В., Вафина Г.Ф., Галин Ф.З., Юнусов М.С. Оптически активные каркасные компоненты супрамолекулярных ансамблей из производных хинопимаровой кислоты // *Вестник Башкирского университета*.— 2010.— Т.15, №4.— С.1115.
14. Vafina G.F., Uzbekov A.R., Spirikhin L.V., Galin F.Z., Yunusov M.S. Synthesis of Sulfur-Containing Quinopimaric Acid Scaffold Derivatives // *Chemistry Of Natural Compounds*.— 2015.— V.51, №1.— Pp.91-96.
15. Vafina G.F., Poptsov A.I., Spirikhin L.V., Galin F.Z. Synthesis of New Methoxyquinopimaric-Acid Scaffold Derivatives // *Chemistry Of Natural Compounds*.— 2018.— V.54, №1.— Pp.88-91.
11. Vafina G.F., Kuz'mich R.V., Galin F.Z., Yunusov M.S. [Synthesis of *aza*-analogs of quinopimaric acid scaffold derivatives]. *Chem. Nat. Compnd.*, 2013, pp.639-644.
12. Vafina G.F., Kuz'mich R.V., Galin F.Z., Yunusov M.S. *Sintez linkernosvyazannykh proizvodnykh aza-«ptich'yey kletki» iz fotoadduktov khinopimarovoy kisloty* [Synthesis of derivatives associated linker *aza*-«bird cage» from photo adducts of quinopimaric acid]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of Bashkir University], 2013, vol.18, no.3, pp.674-678.
13. Kuz'mich R.V., Vafina G.F., Galin F.Z., Yunusov M.S. *Opticheski aktivnyye karkasnyye komponenty supramolekulyarnykh ansambley iz proizvodnykh khinopimarovoy kisloty* [Optical active cage components of supramolecular ensembles of derivatives of quinopimaric acid]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of Bashkir University], 2010, vol.15, no.4, p.1115.
14. Vafina G.F., Uzbekov A.R., Spirikhin L.V., Galin F.Z., Yunusov M.S. [Synthesis of Sulfur-Containing Quinopimaric Acid Scaffold Derivatives]. *Chemistry Of Natural Compounds*, 2015, vol.51, no.1, pp.91-96.
15. Vafina G.F., Poptsov A.I., Spirikhin L.V., Galin F.Z. [Synthesis of New Methoxyquinopimaric-Acid Scaffold Derivatives]. *Chemistry of Natural Compounds*, 2018, vol.54, no.1, pp.88-91.

Г. М. Талыбов (д.х.н., проф.)¹, А. Р. Азизбейли (к.х.н., в.н.с.)²

РЕГИОСЕЛЕКТИВНОЕ АЛКОКСИИОДИРОВАНИЕ 3-(3-ФЕНИЛПРОПЕН-2-ОЛ-1,3-ОКСАЗОЛИДИН-2-ОНА В СРЕДЕ C₃-НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СПИРТОВ

¹ Азербайджанский технический университет, кафедра «Химия»

1073, Азербайджан AZ, г. Баку, проспект Г. Джавида 25; e-mail: ahmed_adna@rambler.ru

² Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева Национальной Академии наук Азербайджана
AZ 1025, Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: ahmed_adna@rambler.ru

G. M. Talybov¹, A. R. Ezizbeyli²

REGIOSELECTIVE ALKOXYIODINATION OF 3-(3-PENYLPROPEN-2-OL-1,3-OXAZOLIDIN-2-ONE IN THE MEDIUM OF UNSATURATED ALCOHOLS

¹ Azerbaijan Technical University

25, H.Cavid av, Baku, Azerbaijan AZ 1073; e-mail: ahmed_adna@rambler.ru

² The Y.H. Mamedaliyev Institute of Petrochemical Processes, National Academy of Sciences of Azerbaijan
1025, Republic of Azerbaijan, Baku, pr. Khojaly 30; e-mail: ahmed_adna@rambler.ru

Алкоксиодирование 3-(3-арилпропен-2-ол-1,3-оксазолидин-2-она в среде аллилового и пропаргильного спиртов в присутствии клиноптилолита (NaK)₄CaAl₆Si₃₀O₇₂ и кристаллического иода протекает регио- и стереоселективно и приводит к образованию продуктов *анти*-селективных иодоэфиров непредельных спиртов с выходами 66.4–73.5 %.

Ключевые слова: алкоксиодирование; диастереомеры 3-(3-арилпропен-2-ол-1,3-оксазолидин-2-она; клиноптилолит; спектроскопия ЯМР.

Интерес к производным оксазолидинового ряда, содержащих терминальный непредельный фрагмент, обусловлен их высокой реакционной способностью и открывает перспективы использования этого класса соединений в качестве синтонов^{1,2} при направленном синтезе многих классов известных фармацевтических препаратов, например, антибиотиков^{3,4}.

Безусловно, введение дополнительных функциональных групп в состав производных оксазолидина позволит значительно расширить области синтетического применения этих соединений. Одним из рациональных способов получения аллил(пропаргил)овых β-иодоэфиров является алкоксиодирование алкенов в среде непредельных спиртов, а также иодом в присутствии HgO^{5–8}.

Alkoxyiodination of 3-(3-arylpropen-2-ol-1,3-oxazolidin-2-one in allyl and propargyl alcohols in the presence of clinoptilolite (NaK)₄CaAl₆Si₃₀O₇₂ and crystalline iodine occurs regio- and stereoselectively and leads to the formation of *anti*-selective products unsaturated alcohol iodoethers with yields of 66.4–73.5 %.

Key words: alkoxyiodination; 3-(3-arylpropen-2-ol-1,3-oxazolidin-2-one diastereomers; clinoptilolite; NMR spectroscopy.

Нами проведено алкоксиодирование производных оптически активного оксазолидин-2-она (**1a–e**) с использованием природного цеолитного катализатора клиноптилолита (NaK)₄CaAl₆Si₃₀O₇₂. Методами спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C показано, что исследованные реакции протекают преимущественно региоселективно в соответствии с правилом Марковникова (схема 1). О региоселективном алкоксиодировании двойной связи соединения (**1a–e**) свидетельствует наличие в спектрах ¹H ЯМР целевых соединений (**2a–j**, **3a–j**) дублетных сигналов протонов фрагментов CHO и CH₂ в области 5.83 и 4.68 м.д. соответственно и величиной КССВ 10.0 Гц.

В спектрах ЯМР ¹H полученных соединений **2a–j**, **3a–j** наблюдается появление типичной ABX-системы при 4.11–4.35 м.д. (*J*_{AB} = 15.1, *J*_{AX} = *J*_{BX} = 5.5 Гц), обусловленной диас-

Дата поступления 24.04.20

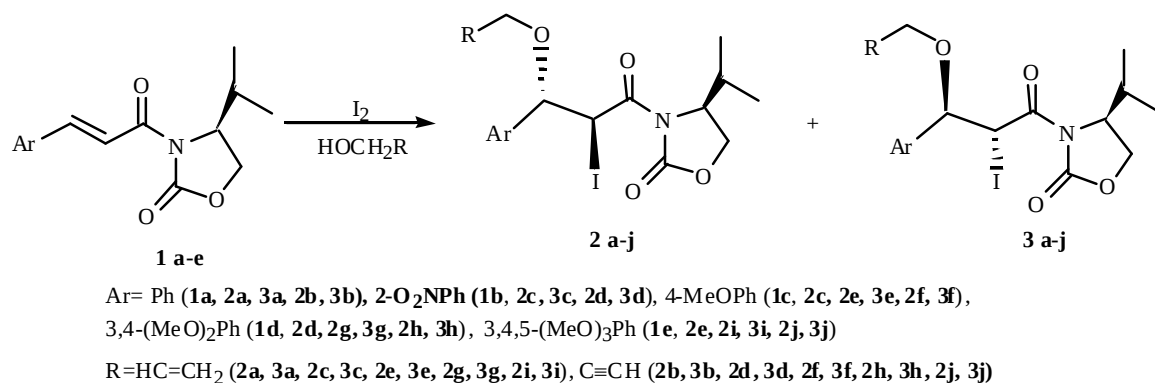


Схема 1.

тереотопией метиленовых протонов H⁵ оксазолидинового цикла.

Алкоксиiodирование двойной связи соединения (**1a-e**) проходит с максимальной диастереоселективностью и приводит к образованию смеси хиральных продуктов *анти*-присоединения (**2a-j**, **3a-j**) в соотношении 86:14. Такой результат достигается при проведении реакции при минус 5 °С в растворе неперелых спиртов и эквимольных соотношениях исходных реагентов. Оптический выход конечных продуктов определяли по соотношению интегральных интенсивностей протонов групп ОСН и ОСНІ в спектрах ЯМР ¹H, а также по данным ВЭЖХ. При этом проведение реакции при низкой температуре (–5 °С) позволяет избежать возможных побочных процессов, например, изомеризации пропаргиловой группы исследуемых соединений в алленовую систему.

Таким образом, нами разработан и осуществлен синтез оптически активных производных оксазолидин-2-она путем асимметричной реакции алкококсигалогенирования 3-(3-арилпроп-2-ен-1-ил)-3-оксазолидин-2-она с высокой степенью региоселективности и умеренной или хорошей диастереоселективностью целевых продуктов при высоких выходах.

Экспериментальная часть

ИК-спектры соединений снимали в тонком слое (суспензия в вазелиновом масле) на приборе Specord 75 IR. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C полученных соединений записаны на приборе Bruker SF-300 с рабочей частотой 300 и 75 МГц в растворе CDCl₃, внутренний стандарт – ГМДС. Элементный состав образцов определяли на элементном анализаторе KarloErba 1106. Анализ методом ВЭЖХ выполнялся на приборе Agilent Technologies LC/MSD 1100

Series при использовании колонки Zorbax Eclipse XDB-C18 (2×150 мм), подвижная фаза: ацетонитрил-вода, 50:50, скорость потока 0.3 мл/мин, температура 55 °С, а также LC-20 Prominence (Shimadzu Corp., Япония) при использовании колонки Chiralcel OD-H (250×4.6 мм), 5 мкм (Daicel Corp., Япония) при скорости элюирования 1.0 мл/мин. Препаративную очистку полученных соединений проводили на колонке Reprosil-Pur C18-AQ (250×20 мм), 10 мкм (Dr. Maisch, Германия); детектирование при 210 нм; элюент ацетонитрил-вода, 9:1; скорость элюирования 10 мл/мин. Оптическое вращение измеряли на автоматизированном цифровом поляриметре PolAAR 3001 (Великобритания) при длине волны плоскополяризованного света 365 нм.

Общая методика алкоксиiodирования 3-(3-арилпроп-2-ен-1-ил)-3-оксазолидин-2-она в среде аллилового и пропаргилового спиртов. В охлажденную до (–5)–0 °С и интенсивно перемешиваемую смесь 0.25 моль неперелого спирта и 0.25 моль 3-(3-арилпроп-2-ен-1-ил)-3-оксазолидин-2-она добавляли 2.6 г клинотолита (NaK)₄CaAl₆Si₃₀O₇₂, затем порциями (по 1 г) 0.12 моль мелко растертого кристаллического иода. Перемешивание продолжали при комнатной температуре еще 3–4 ч, затем смесь фильтровали, фильтрат промывали раствором Na₂S₂O₃ и экстрагировали эфиром. Экстракт сушили CaCl₂, эфир удаляли и получали вещества (**1a-j**, **2a-j**).

***анти*-(4*S*)-3-[(2*S*,3*S*)-2-Иодо-3-фенил-3-(проп-2-ен-1-илокси)пропионил]-4-(пропан-2-ил)-2-оксазолидин (**2a**).** Выход 73.5%. Белый порошок, T_{пл.} 120–122 °С, [α]_D²⁰ = +123.2 (с 0.2, CHCl₃). Спектр ЯМР ¹H δ, м.д.: 0.94 д (3H, CH₃, J = 4.2 Гц), 0.95 д (3H, CH₃, J = 4.2 Гц), 2.34–2.51 м (1H, CH), 4.03 д.д (2H, CH₂O, ³J = 5.67 и ⁴J = 1.47 Гц), 4.12 д.д (1H, CH₂O, J = 5.5, J = 15.1 Гц), 4.39 д.д (1H,

CH₂O, J 5.5, J = 15.1 Гц), 4.59 д.д (1H, J = 9.4 J = 15.1 Гц), 4.65 д (1H, 1H, J = 10.0 Гц), 5.16 д.д.т (1H, $\underline{\text{H}_2\text{C}=\text{}}$, $J_{\text{цис}}$ 10.37, 2J = 4J 1.57 Гц), 5.25 д.д.д (1H, $\underline{\text{H}_2\text{C}=\text{}}$, $J_{\text{транс}}$ 17.31 и 2J = 4J 1.66 Гц), 5.82 д (1H, J = 10.0 Гц), 5.87 д.д.т (1H, CH=, $J_{\text{цис}}$ 10.37, 2J = 4J 1.57 и $J_{\text{транс}}$ 17.31 Гц), 7.31-7.48 м (5H, Ph). Спектр ЯМР ¹³C, $\delta_{\text{с}}$, м.д.: 14.8, 17.7, 44.1, 58.5, 63.5, 72.32 (=C-CH₂O), 83.4, 117.67(H₂C=), 124.5, 128.3 (4C), 128.3 (4C), 128.8, 128.8, 134.63 (-HC=), 136.9, 153.1, 168.3. Найдено, %: С 48.74; Н 5.11; I 28.61; N 3.21. C₁₈H₂₂INO₄. Вычислено, %: С 48.77; Н 5.00; I 28.63; N 3.16.

анти-(4S)-3-[(2R,3R)-2-Иодо-3-фенил-3-(проп-2-ен-1-илокси)пропионил]-4-(пропан-2-ил)-2-оксазолидин (3a). Выход 71.7%. Белый порошок, $T_{\text{пл}}$ 87–89 °С, $[\alpha]_D$ = –73.2 (с 0.2, CHCl₃). Спектр ЯМР ¹H δ , м.д.: 0.91 д (3H, CH₃, J =2.9 Гц), 0.96 д (3H, CH₃, J =2.9 Гц), 2.32-2.51 м (1H, CH), 4.02 д.д (2H, CH₂O, 3J 5.67 и 4J 1.47 Гц), 4.11 д.д (1H, CH₂O, J = 5.5, J = 15.1 Гц), 4.37 д.д (1H, CH₂O, J 5.5, J = 15.1 Гц), 4.58 д.д (1H, J = 9.4 J = 15.1 Гц), 4.62 д (1H, 1H, J = 10.0 Гц), 5.15 д.д.т (1H, $\underline{\text{H}_2\text{C}=\text{}}$, $J_{\text{цис}}$ 10.37, 2J = 4J 1.57 Гц), 5.25 д.д.д (1H, $\underline{\text{H}_2\text{C}=\text{}}$, $J_{\text{транс}}$ 17.31 и 2J = 4J 1.66 Гц), 5.87 д.д.т (1H, CH=, $J_{\text{цис}}$ 10.37, 2J = 4J 1.57 и $J_{\text{транс}}$ 17.31 Гц), 5.92 д (1H, J = 10.0 Гц), 7.33-7.47 м (5H, Ph). Спектр ЯМР ¹³C, $\delta_{\text{с}}$, м.д.: 14.5, 17.7, 28.3, 44.0, 58.9, 63.4, 72.32 (=C-CH₂O), 84.7, 117.67 (H₂C=), 117.67 (H₂C=), 125.4, 128.3 (4C), 128.8, 134.63 (-HC=), 136.8, 153.2, 168.7. Найдено, %: С 48.64; Н 5.15; I 28.61; N 3.08. C₁₈H₂₂INO₄. Вычислено, %: С 48.77; Н 5.00; I 28.63; N 3.16.

анти-(4S)-3-[(2S,3S)-2-Иодо-3-фенил-3-(проп-2-ин-1-илокси)пропионил]-4-(пропан-2-ил)-2-оксазолидин (2b). Выход 70.2%. Белый порошок, $T_{\text{пл}}$ 133–131 °С, $[\alpha]_D$ = +102.2 (с 0.2, CHCl₃). Спектр ЯМР ¹H δ , м.д.: 0.92 д (3H, CH₃, J = 4.2 Гц), 0.97 д (3H, CH₃, J = 4.2 Гц), 2.36-2.51 м (1H, CH), 2.53 т (1H, $\equiv\text{CH}$, 4J = 2.4 Гц), 3.84 д.д (1H, $\equiv\text{CCH}_2\text{O}$, 2J 16.2 Гц, 4J 2.4 Гц), 4.06 д.д (1H, $\equiv\text{CCH}_2\text{O}$, 2J 16.2 Гц, 4J 2.4 Гц), 4.10 д.д (1H, CH₂O, J = 5.5, J = 15.1 Гц), 4.38 д.д (1H, CH₂O, J 5.5, J =15.1 Гц), 4.58 д.д (1H, J = 9.4 J = 15.1 Гц), 4.67 д (1H, 1H, J = 10.0 Гц), 5.81 д (1H, J = 10.0 Гц), 7.32-7.49 м (5H, Ph). Спектр ЯМР ¹³C, $\delta_{\text{с}}$, м.д.: 14.8, 17.7, 28.1, 44.1, 56.11 ($\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$), 58.5, 63.5, 68.35 ($\equiv\text{CH}$), 79.46 ($\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$), 83.4, 128.3 (4C), 128.8, 136.9, 153.1, 168.3. Найдено, %: С 48.74; Н 4.61; I 28.72; N 3.17. C₁₈H₂₀INO₄. Вычислено, %: С 48.99; Н 4.57; I 28.76; N 3.17.

анти-(4S)-3-[(2R,3R)-2-Иодо-3-фенил-3-(проп-2-ин-1-илокси)пропионил]-4-(пропан-2-ил)-2-оксазолидин (3b). Выход 72.9%. Белый порошок, $T_{\text{пл}}$ 77–79 °С, $[\alpha]_D$ = –87.2 (с 0.2, CHCl₃). Спектр ЯМР ¹H δ , м.д.: 0.95 д (3H, CH₃, J = 2.9 Гц), 0.97 д (3H, CH₃, J = 2.9 Гц), 2.33-2.48 м (1H, $\equiv\text{CH}$), 2.52 т (1H, CH, 4J 2.4 Гц), 3.84 д.д (1H, $\equiv\text{CCH}_2\text{O}$, 2J 16.2 Гц, 4J 2.4 Гц), 4.08 д.д (1H, $\equiv\text{CCH}_2\text{O}$, 2J 16.2 Гц, 4J 2.4 Гц), 4.12 д.д (1H, CH₂O, J = 5.5, J = 15.1 Гц), 4.39 д.д (1H, CH₂O, J 5.5, J =15.1 Гц), 4.59 д.д (1H, J = 9.4 J = 15.1 Гц), 4.62 д (1H, CH, J = 10.0 Гц), 5.93 д (1H, J = 10.0 Гц), 7.29-7.47 м (5H, Ph). Спектр ЯМР ¹³C, $\delta_{\text{с}}$, м.д.: 14.5, 17.7, 28.3, 44.0, 79.46 ($\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$), 68.35 ($\equiv\text{CH}$), 56.11 ($\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$), 58.9, 63.4, 84.7, 128.3 (4C), 128.8, 136.8, 153.2, 168.7. Найдено, %: С 48.91; Н 4.53; I 28.81; N 3.11. C₁₈H₂₀INO₄. Вычислено, %: С 48.99; Н 4.57; I 28.76; N 3.17.

анти-(4S)-3-[(2S,3S)-2-Иодо-3-(2-нитрофенил)-3-(проп-2-ен-1-илокси)пропионил]-4-(пропан-2-ил)-2-оксазолидин (2с). Выход 68.9%. Белый порошок, $T_{\text{пл}}$ 143–131 °С, $[\alpha]_D$ = +99.2 (с 0.2, CHCl₃). Спектр ЯМР ¹H δ , м.д.: 0.89 д (3H, CH₃, J = 5.6 Гц), 0.94 д (3H, CH₃, J = 5.6 Гц), 2.32-2.51 м (1H, CH), 4.02 д.д (2H, CH₂O, 3J 5.67 и 4J 1.47 Гц), 4.13 д.д (1H, CH₂O, J = 5.5, J = 15.1 Гц), 4.40 д.д (1H, CH₂O, J 5.5, J = 15.1 Гц), 4.58 д.д (1H, J = 9.4 J = 15.1 Гц), 5.16 д.д.т (1H, $\underline{\text{H}_2\text{C}=\text{}}$, $J_{\text{цис}}$ 10.37, 2J = 4J 1.57 Гц), 5.25 д.д.д (1H, $\underline{\text{H}_2\text{C}=\text{}}$, $J_{\text{транс}}$ 17.31 и 2J = 4J 1.66 Гц), 5.62 д (1H, CH, J = 10.0 Гц), 5.82 д (1H, CH, J = 10.0 Гц), 5.87 д.д.т (1H, CH=, $J_{\text{цис}}$ 10.37, 2J = 4J 1.57 и $J_{\text{транс}}$ 17.31 Гц), 7.64-7.77 м (3H, CH₃), 7.85 д (1H, Ph, J =7.96). Спектр ЯМР ¹³C, $\delta_{\text{с}}$, м.д.: 14.7, 17.7, 27.9, 44.2, 58.4, 63.5, 72.32 (=C-CH₂O), 76.8, 117.67 (H₂C=), 123.9, 129.3, 129.4, 132.2, 132.9, 134.63 (-HC=), 150.6, 153.8, 167.1. Найдено, %: С 44.32; Н 4.37; I 26.12; N 5.71. C₁₈H₂₁IN₂O₆. Вычислено, %: С 44.28; Н 4.34; I 25.99; N 5.74.

анти-(4S)-3-[(2R,3R)-2-Иодо-3-(2-нитрофенил)-3-(проп-2-ен-1-илокси)пропионил]-4-(пропан-2-ил)-2-оксазолидин (3с). Выход 69.2%. Белый порошок, $T_{\text{пл}}$ 87–85 °С, $[\alpha]_D$ = –56.1.2 (с 0.2, CHCl₃). Спектр ЯМР ¹H δ , м.д.: 0.94 д (3H, CH₃, J = 4.6 Гц), 0.98 д (3H, CH₃, J = 4.6 Гц), 2.51-2.31 м (1H, CH), 4.01 д.д (2H, CH₂O, 3J 5.67 и 4J 1.47 Гц), 4.12 д.д (1H, CH₂O, J = 5.5, J = 15.1 Гц), 4.39 д.д (1H, CH₂O, J 5.5, J = 15.1 Гц), 4.59 д.д (1H, J = 9.4 J = 15.1 Гц), 5.16 д.д.т (1H, $\underline{\text{H}_2\text{C}=\text{}}$, $J_{\text{цис}}$ 10.37, 2J = 4J 1.57 Гц), 5.25 д.д.д (1H,

$\text{H}_2\text{C}=\text{}$, $J^{\text{транс}} 17.31$ и $^2J = ^4J 1.66$ Гц), 5.53 д (1H, CH, $J = 9.7$ Гц), 5.87 д (1H, CH, $J = 9.7$ Гц), 5.89 д.д.т (1H, CH=, $J^{\text{цис}} = 10.37$, $^2J = ^4J 1.57$ и $J^{\text{транс}} 17.31$ Гц), 7.48-7.58 м (1H, CH), 7.61-7.88 м (3H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 14.5, 17.7, 28.31, 43.8, 53.2, 59.0, 63.5, 63.5, 72.32 ($=\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$), 78.0, 117.67 ($\text{H}_2\text{C}=\text{}$), 123.8, 129.1, 129.4, 132.3, 133.0, 134.63 ($\text{HC}=\text{}$), 150.8, 167.5. Найдено, %: C 44.28; H 4.34; I 25.99; N 5.74.

анти-(4S)-3-[(2S,3S)-2-Иодо-3-(2-нитрофенил)-3-(проп-2-ин-1-илокси)пропионил]-4-(пропан-2-ил)-2-оксазолидин (2d). Выход 72.1%. Белый порошок, $T_{\text{пл.}}$ 133–131 °C, $[\alpha]_D = +109.2$ (с 0.2, CHCl_3). Спектр ЯМР ^1H δ , м.д.: 0.89 д (3H, CH_3 , $J = 5.6$ Гц), 0.94 д (3H, CH_3 , $J = 5.6$ Гц), 2.30-2.52 м (1H, CH), 2.52 т (1H, $\equiv\text{CH}$, $^4J = 2.4$ Гц), 3.84 д.д (1H, $\equiv\text{CCH}_2\text{O}$, $^2J 16.2$ Гц, $^4J 2.4$ Гц), 4.05 д.д (1H, $\equiv\text{CCH}_2\text{O}$, $^2J 16.2$ Гц, $^4J 2.4$ Гц), 5.84 д (1H, CH, $J = 10.0$ Гц), 5.62 д (1H, CH, $J = 10.0$ Гц), 4.75-4.60 м (1H, CH), 4.21-4.44 м (2H, CH_2), 7.65-7.78 м (3H, Ph), 7.85 д (1H, Ph, $J = 7.96$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 14.7, 17.7, 27.9, 44.2, 79.46 ($\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$), 68.35 (CH), 56.11 ($\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$), 58.4, 63.5, 76.8, 123.9, 129.3, 129.3, 129.4, 132.2, 132.9, 150.6, 153.8, 167.1. Найдено, %: C 44.34; H 3.75; I 26.08; N 5.71. $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{IN}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: C 44.46; H 3.94; I 26.10; N 5.76.

анти-(4S)-3-[(2R,3R)-2-Иодо-3-(2-нитрофенил)-3-(проп-2-ин-1-илокси)пропионил]-4-(пропан-2-ил)-2-оксазолидин (3d). Выход 71.7%. Белый порошок, $T_{\text{пл.}}$ 64–62 °C, $[\alpha]_D = -89.6$ (с 0.2, CHCl_3). Спектр ЯМР ^1H δ , м.д.: 0.94 д (3H, CH_3 , $J = 4.6$ Гц), 0.99 д (3H, CH_3 , $J = 4.6$ Гц), 2.37-2.48 м (1H, CH), 2.51 т (1H, $\equiv\text{CH}$, $^4J 2.4$ Гц), 3.84 д.д (1H, $\equiv\text{CCH}_2\text{O}$, $^2J 16.2$ Гц, $^4J 2.4$ Гц), 4.03 д.д (1H, $\equiv\text{CCH}_2\text{O}$, $^2J 16.2$ Гц, $^4J 2.4$ Гц), 4.11 д.д (1H, CH_2O , $J = 5.5$, $J = 15.1$ Гц), 4.38 д.д (1H, CH_2O , $J = 5.5$, $J = 15.1$ Гц), 4.59 д.д (1H, $J = 9.4$ $J = 15.1$ Гц), 5.59 д (1H, CH, $J = 9.7$ Гц), 5.89 д (1H, CH, $J = 9.7$ Гц, 1H), 7.69-7.89 м (3H, Ph), 7.48-7.60 м (1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 14.5, 17.7, 28.3, 43.8, 56.11 ($\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$), 59.4, 63.5, 68.35 ($\equiv\text{CH}$), 78.3, 79.46 ($\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$), 123.8, 129.1, 129.4, 132.3, 133.3, 153.2, 153.8, 167.5. Найдено, %: C 44.45; H 3.45; I 26.14; N 5.74. $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{IN}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: C 44.46; H 3.94; I 26.10; N 5.76.

анти-(4S)-3-[(2S,3S)-2-Иодо-3-(2-метоксифенил)-3-(проп-2-ен-1-илокси)пропионил]-4-(пропан-2-ил)-2-оксазолидин (2e).

Выход 76.4%. Белый порошок, $T_{\text{пл.}}$ 112–110 °C, $[\alpha]_D = +119.2$ (с 0.2, CHCl_3). Спектр ЯМР ^1H δ , м.д.: 0.89 д (3H, CH_3 , $J = 1.7$ Гц), 0.98 д (3H, CH_3 , $J = 1.7$ Гц), 2.32-2.54 м (1H, CH), 3.83 с (3H, CH_3), 4.00 д.д (2H, CH_2O , $^3J 5.67$ и $^4J 1.47$ Гц), 4.12 д.д (1H, CH_2O , $J = 5.5$, $J = 15.1$ Гц), 4.39 д.д (1H, CH_2O , $J 5.5$, $J = 15.1$ Гц), 4.58 д.д (1H, $J = 9.4$ $J = 15.1$ Гц), 4.71 д (1H, CH, $J = 10.3$ Гц), 5.17 д.д.т (1H, $\text{H}_2\text{C}=\text{}$, $J^{\text{цис}} 10.37$, $^2J = ^4J 1.57$ Гц), 5.26 д.д.д (1H, $\text{H}_2\text{C}=\text{}$, $J^{\text{транс}} 17.31$ и $^2J = ^4J 1.66$ Гц), 5.89 д.д.т (1H, CH=, $J^{\text{цис}} 10.37$, $^2J = ^4J 1.57$ и $J^{\text{транс}} 17.31$ Гц), 6.02 д (1H, CH, $J = 10.3$ Гц), 6.92 д (2H, Ph, $J = 8.5$ Гц), 7.29 д (2H, Ph, $J = 8.5$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 15.0, 17.8, 24.4, 27.9, 57.6, 58.4, 63.3, 72.32 ($=\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$), 83.8, 113.6 (2C), 117.67 ($\text{H}_2\text{C}=\text{}$), 129.5 (3C), 134.63 ($-\text{HC}=\text{}$), 153.1, 159.9, 169.8. Найдено, %: C 48.14; H 5.18; I 26.65; N 2.91. $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{INO}_5$. Вычислено, %: C 48.22; H 5.11; I 26.81; N 2.96.

анти-(4S)-3-[(2R,3R)-2-Иодо-3-(2-метоксифенил)-3-(проп-2-ен-1-илокси)пропионил]-4-(пропан-2-ил)-2-оксазолидин (3e). Выход 70.4%. Белый порошок, $T_{\text{пл.}}$ 62–63 °C, $[\alpha]_D = -59.2$ (с 0.2, CHCl_3). Спектр ЯМР ^1H δ , м.д.: 0.93 д (3H, CH_3 , $J = 3.8$ Гц), 0.95 д (3H, CH_3 , $J = 3.8$ Гц), 3.82 с (3H, CH_3O), 4.01 д.д (2H, CH_2O , $^3J 5.67$ и $^4J 1.47$ Гц), 4.12 д.д (1H, CH_2O , $J = 5.5$, $J = 15.1$ Гц), 4.22 д.д (1H, CH, $J = 9.0$, 3.3 Гц), 4.32 т (1H, CH, $J = 8.8$ Гц), 4.39 д.д (1H, CH_2O , $J 5.5$, $J = 15.1$ Гц), 4.59 д.д (1H, $J = 9.4$ $J = 15.1$ Гц), 5.17 д.д.т (1H, $\text{H}_2\text{C}=\text{}$, $J^{\text{цис}} 10.37$, $^2J = ^4J 1.57$ Гц), 5.26 д.д.д (1H, $\text{H}_2\text{C}=\text{}$, $J^{\text{транс}} 17.31$ и $^2J = ^4J 1.66$ Гц), 5.89 д.д.т (1H, CH=, $J^{\text{цис}} 10.37$, $^2J = ^4J 1.57$ и $J^{\text{транс}} 17.31$ Гц), 2.31-2.54 м (1H, CH), 6.05 д (1H, CH, $J = 10.3$ Гц), 6.92 д (2H, Ph, $J = 8.6$ Гц), 7.30 д (2H, Ph, $J = 8.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 14.5, 17.7, 17.7, 24.0, 28.4, 57.3, 58.9, 63.3, 72.32 ($=\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$), 85.0, 72.32 ($=\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$), 113.5 (2C), 117.67 ($\text{H}_2\text{C}=\text{}$), 129.4, 129.5 (2C), 134.63 ($-\text{HC}=\text{}$), 153.3, 159.9, 172.0. Найдено, %: C 48.28; H 5.14; I 26.72; N 2.91. $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{INO}_5$. Вычислено, %: C 48.22; H 5.11; I 26.81; N 2.96.

анти-(4S)-3-[(2S,3S)-2-Иодо-3-(2-метоксифенил)-3-(проп-2-ин-1-илокси)пропионил]-4-(пропан-2-ил)-2-оксазолидин (2f). Выход 77.6%. Белый порошок, $T_{\text{пл.}}$ 108–106 °C, $[\alpha]_D = +145.2$ (с 0.2, CHCl_3). Спектр ЯМР ^1H δ , м.д.: 0.96 д (3H, CH_3 , $J = 1.7$ Гц), 0.89 д (3H, CH_3 , $J = 1.7$ Гц), 2.32-2.55 м (1H, CH), 2.51 т (1H, $\equiv\text{CH}$, $^4J 2.4$ Гц), 3.16 д (3H, CH_3), 3.84 д.д (1H, $\equiv\text{CCH}_2\text{O}$, $^2J 16.2$ Гц, $^4J 2.4$ Гц), 4.05 д.д (1H, $\equiv\text{CCH}_2\text{O}$, $^2J 16.2$ Гц, $^4J 2.4$ Гц),

4.70 д (1Н, СН, $J = 10.3$ Гц, 1Н), 4.11 д.д (1Н, СН₂О, $J = 5.5$, $J = 15.1$ Гц), 4.38 д.д (1Н, СН₂О, $J = 5.5$, $J = 15.1$ Гц), 4.59 д.д (1Н, $J = 15.1$ Гц), 6.01 д (1Н, СН, $J = 10.3$ Гц, 1Н), 6.92 д (2Н, Ph, $J = 8.5$ Гц), 7.31 д (2Н, Ph, $J = 8.5$ Гц). Спектр ЯМР ¹³С, δ_C , м.д.: 15.0, 17.8, 24.4, 27.9, 79.46 ($\equiv C-CH_2O$), 68.35 ($\equiv CH$), 56.11 ($\equiv C-CH_2O$), 57.6, 58.4, 63.3, 83.8, 113.6 (2С), 129.5 (3С), 153.1, 159.9, 169.8. Найдено, %: С 48.36; Н 4.65; I 26.91; N 2.72. C₁₉H₂₂INO₅. Вычислено, %: С 48.42; Н 4.71; I 26.93; N 2.97.

анти-(4S)-3-[(2R,3R)-2-Иодо-3-(2-метоксифенил)-3-(проп-2-ин-1-илокси)пропионил]-4-(пропан-2-ил)-2-оксазолидин (3f). Выход 74.1%. Белый порошок, $T_{пл}$. 67–66 °С, $[\alpha]_D = -55.2$ (с 0.2, СНСl₃). Спектр ЯМР ¹Н δ , м.д.: 0.88 д (3Н, СН₃, $J = 1.7$ Гц), 0.97 д (3Н, СН₃, $J = 1.7$ Гц), 2.32-2.55 м (1Н, СН), 2.51 т (1Н, $\equiv CH$, 4J 2.4 Гц), 3.16 д (3Н, СН₃), 3.84 д.д (1Н, $\equiv CCH_2O$, 2J 16.2 Гц, 4J 2.4 Гц), 4.05 д.д (1Н, $\equiv CCH_2O$, 2J 16.2 Гц, 4J 2.4 Гц), 4.11 д.д (1Н, СН₂О, $J = 5.5$, $J = 15.1$ Гц), 4.38 д.д (1Н, СН₂О, $J = 5.5$, $J = 15.1$ Гц), 4.45-4.54 д (1Н, СН), 4.59 д.д (1Н, $J = 9.4$ $J = 15.1$ Гц), 4.65 д (1Н, $J = 10.3$ Гц), 6.05 д (1Н, СН, $J = 10.3$ Гц, 1Н), 6.92 д (2Н, Ph, $J = 8.6$ Гц), 7.31 д (2Н, Ph, $J = 8.6$ Гц). Спектр ЯМР ¹³С, δ_C , м.д.: 14.5, 17.7, 24.0, 28.4, 56.11 ($\equiv C-CH_2O$), 57.3, 58.9, 63.3, 68.35 ($\equiv CH$), 79.46 ($\equiv C-CH_2O$), 85.0, 113.5 (2С), 129.4, 129.5 (2С), 153.3, 159.9, 172.0. Найдено, %: С 48.41; Н 4.54; I 26.88; N 2.56. C₁₉H₂₂INO₅. Вычислено, %: С 48.42; Н 4.71; I 26.93; N 2.97.

анти-(4S)-3-[(2S,3S)-2-Иодо-3-(3,4-диметоксифенил)-3-(проп-2-ен-1-илокси)пропионил]-4-(пропан-2-ил)-2-оксазолидин (2g). Выход 76.1%. Белый порошок, $T_{пл}$. 99–97 °С, $[\alpha]_D = +115.9$ (с 0.2, СНСl₃). Спектр ЯМР ¹Н δ , м.д.: 0.97 д (6Н, $J = 6.8$ Гц, 2СН₃), 2.52-2.32 м (1Н, СН), 3.89 с (3Н, СН₃О), 3.91 с (3Н, СН₃О), 4.00 д.д (2Н, СН₂О, 3J 5.67 и 4J 1.47 Гц), 4.11 д.д (1Н, СН₂О, $J = 5.5$, $J = 15.1$ Гц), 4.38 д.д (1Н, СН₂О, $J = 5.5$, $J = 15.1$ Гц), 4.59 д.д (1Н, $J = 9.4$ $J = 15.1$ Гц), 4.68 д (1Н, СН, $J = 10.4$ Гц), 5.17 д.д.т (1Н, Н₂С=, $J^{цис}$ 10.37, $^2J = ^4J$ 1.57 Гц), 5.26 д.д.д (1Н, Н₂С=, $J^{транс}$ 17.31 и $^2J = ^4J$ 1.66 Гц), 5.89 д.д.т (1Н, СН=, $J^{цис}$ 10.37, $^2J = ^4J$ 1.57 и $J^{транс}$ 17.31 Гц), 6.02 д (1Н, Ph, $J = 10.4$ Гц), 7.01-6.81 м (3Н, Ph). Спектр ЯМР ¹³С, δ_C , м.д.: 15.0, 17.8, 24.3, 27.9, 55.8, 57.6, 58.4, 63.3, 72.32 ($\equiv C-CH_2O$), 84.1, 110.3 (2С), 117.67 (Н₂С=), 121.4, 129.9, 134.63 ($-HC=$), 148.8, 149.3, 153.1, 169.7. Найдено, %: С 47.46; Н 5.27; I,

25.04; N 2.66. C₂₀H₂₆INO₆. Вычислено, %: С 47.73; Н 5.21; I, 25.21; N 2.78.

анти-(4S)-3-[(2R,3R)-2-Иодо-3-(3,4-диметоксифенил)-3-(проп-2-ен-1-илокси)пропионил]-4-(пропан-2-ил)-2-оксазолидин (3g). Выход 66.4%. Белый порошок, $T_{пл}$. 67–69 °С, $[\alpha]_D = -45.9$ (с 0.2, СНСl₃). Спектр ЯМР ¹Н δ , м.д.: 0.92 д (3Н, СН₃, $J = 3.8$ Гц), 0.96 д (3Н, СН₃, $J = 3.8$ Гц), 2.35-2.51 м (1Н, СН), 3.91 с (3Н, СН₃О), 3.92 с (3Н, СН₃О), 4.11 д.д (1Н, СН₂О, $J = 5.5$, $J = 15.1$ Гц), 4.38 д.д (1Н, СН₂О, $J = 5.5$, $J = 15.1$ Гц), 4.34 т (1Н, СН, $J = 8.0$ Гц), 4.45-4.52 м (1Н, СН), 4.59 д.д (1Н, $J = 9.4$ $J = 15.1$ Гц), 4.64 д (1Н, СН, $J = 10.4$ Гц, 1Н), 5.17 д.д.т (1Н, Н₂С=, $J^{цис}$ 10.37, $^2J = ^4J$ 1.57 Гц), 5.26 д.д.д (1Н, Н₂С=, $J^{транс}$ 17.31 и $^2J = ^4J$ 1.66 Гц), 5.89 д.д.т (1Н, СН=, $J^{цис}$ 10.37, $^2J = ^4J$ 1.57 и $J^{транс}$ 17.31 Гц), 6.07 д (1Н, Ph, $J = 10.4$ Гц), 6.80-7.01 м (3Н, Ph). Спектр ЯМР ¹³С, δ_C , м.д.: 15.0, 17.8, 24.3, 27.9, 55.8, 56.11 ($\equiv C-CH_2O$), 57.6, 58.4, 63.3, 68.35 ($\equiv CH$), 79.46 ($\equiv C-CH_2O$), 84.1, 110.3 (2С), 121.4, 129.9, 148.8, 149.3, 153.1, 169.7. Найдено, %: С 47.54; Н 5.56; I, 25.45; N 2.71. C₂₀H₂₆INO₆. Вычислено, %: С 47.73; Н 5.21; I, 25.21; N 2.78.

анти-(4S)-3-[(2S,3S)-2-Иодо-3-(3,4-диметоксифенил)-3-(проп-2-ин-1-илокси)пропионил]-4-(пропан-2-ил)-2-оксазолидин (2h). Выход 72.1%. Белый порошок, $T_{пл}$. 102–100 °С, $[\alpha]_D = +123.7$ (с 0.2, СНСl₃). ЯМР Спектр ЯМР ¹Н, м.д.: Р 1Н, м.д.: 0.96 д (6Н, 2СН₃, $J = 6.8$ Гц), 2.33-2.49 м (1Н, СН), 2.52 т (1Н, СН, 4J 2.4 Гц), 3.83 д.д (1Н, $\equiv CCH_2O$, 2J 16.2 Гц, 4J 2.4 Гц), 3.89 с (3Н, СН₃О), 3.91 с (3Н, СН₃О), 4.05 д.д (1Н, $\equiv CCH_2O$, 2J 16.2 Гц, 4J 2.4 Гц), 4.11 д.д (1Н, СН₂О, $J = 5.5$, $J = 15.1$ Гц), 4.38 д.д (1Н, СН₂О, $J = 5.5$, $J = 15.1$ Гц), 4.59 д.д (1Н, $J = 9.4$ $J = 15.1$ Гц), 4.68 д (1Н, Ph, $J = 10.4$ Гц), 6.02 д (1Н, Ph, $J = 10.4$ Гц), 6.81-7.02 м (3Н, СН₃). Спектр ЯМР ¹³С, δ_C , м.д.: 15.0, 17.8, 24.3, 27.9, 55.8, 56.11 ($\equiv C-CH_2O$), 57.6, 58.4, 63.3, 68.35 ($\equiv CH$), 79.46 ($\equiv C-CH_2O$), 84.1, 110.3 (2С), 121.4, 129.9, 148.8, 149.3, 153.1, 169.7. Найдено, %: С 47.65; Н 4.87; I 25.21; N 2.72. C₂₀H₂₄INO₆. Вычислено, %: С 47.92; Н 4.83; I 25.31; N 2.79.

анти-(4S)-3-[(2R,3R)-2-Иодо-3-(3,4-диметоксифенил)-3-(проп-2-ин-1-илокси)пропионил]-4-(пропан-2-ил)-2-оксазолидин (3h). Выход 68.1%. Белый порошок, $T_{пл}$. 62–60 °С, $[\alpha]_D = -23.7$ (с 0.2, СНСl₃). Спектр ЯМР ¹Н δ , м.д.: 0.93 д (3Н, СН₃, $J = 3.8$ Гц), 0.97 д (3Н, СН₃, $J = 3.8$ Гц), 2.52-2.35 м (1Н,

CH), 3.65с (3H, CH₃O), 3.90 с (3H, CH₃O), 3.92 с (3H, CH₃O), 4.11 д.д (1H, CH₂O, $J = 5.5$, $J = 15.1$ Гц), 4.38 д.д (1H, CH₂O, $J = 5.5$, $J = 15.1$ Гц), 4.59 д.д (1H, $J = 9.4$ $J = 15.1$ Гц), 4.65 д (1H, Ph, $J = 10.4$ Гц), 6.06 д (1H, Ph, $J = 10.4$ Гц), 7.00-6.81 м (3H, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м.д.: 14.9, 17.8, 23.9, 27.8, 56.11 ($\equiv C-CH_2O$), 68.35 (CH), 79.46 ($\equiv C-CH_2O$), 85.4, 110.2, 110.3, 127.5, 129.8, 149.0, 149.3, 153.4, 170.0. Найдено, %: C 47.56; H 4.84; I 25.22; N 2.71. C₂₀H₂₄INO₆. Вычислено, %: C 47.92; H 4.83; I 25.31; N 2.79.

анти-(4S)-3-[(2S,3S)-2-Иодо-3-(3,4,5-триметоксифенил)-3-(проп-2-ен-1-илокси)пропионил]-4-(пропан-2-ил)-2-оксазолидин (2i). Выход 71.1%. Белый порошок, T_{пл.} 132–130 °C, $[\alpha]_D = +143.7$ (с 0.2, CHCl₃). Спектр ЯМР ¹H δ , м.д.: 0.93 д (3H, CH₃, $J = 2.6$ Гц), 0.97 д (3H, CH₃, $J = 2.6$ Гц), 2.35-2.54- м (1H, CH), 2.51 т (1H, CH, $^4J = 2.4$ Гц), 3.83 д.д (1H, $\equiv CCH_2O$, $^2J = 16.2$ Гц, $^4J = 2.4$ Гц), 3.87 с (3H, CH₃O), 3.89 с (3H, CH₃O), 4.01 д.д (2H, CH₂O, $^3J = 5.67$ и $^4J = 1.47$ Гц), 4.04 д.д (1H, CCH₂O, $^2J = 16.2$ Гц, $^4J = 2.4$ Гц), 4.10 д.д (1H, CH₂O, $J = 5.5$, $J = 15.1$ Гц), 4.37 д.д (1H, CH₂O, $J = 5.5$, $J = 15.1$ Гц), 4.59 д.д (1H, $J = 9.4$ $J = 15.1$ Гц), 5.17 д.д.т (1H, H₂C=, $J^{cis} = 10.37$, $^2J = ^4J = 1.57$ Гц), 5.26 д.д.д (1H, H₂C=, $J^{trans} = 17.31$ и $^2J = ^4J = 1.66$ Гц), 5.89 д.д.т (1H, CH=, $J^{cis} = 10.37$, $^2J = ^4J = 1.57$ и $J^{trans} = 17.31$ Гц), 5.37 д (1H, Ph, $J = 9.98$ Гц), 6.03 д (1H, Ph, $J = 9.98$ Гц), 6.74 с (2H, CH₂). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м.д.: 14.9, 17.8, 23.9, 27.8, 134.63 (–HC=), 117.67 (H₂C=), 72.32 ($\equiv C-CH_2O$), 134.63 (–HC=), 117.67 (H₂C=), 72.32 ($\equiv C-CH_2O$), 57.8, 58.3, 60.8, 63.3, 84.4, 133.0, 138.0, 152.9 (2C), 153.1, 169.6. Найдено, %: C 47.12; H 5.27; I 23.82; N 2.44. C₂₁H₂₈INO₇. Вычислено, %: C 47.29; H 5.29; I 23.79; N 2.63.

анти-(4S)-3-[(2R,3R)-2-Иодо-3-(3,4,5-триметоксифенил)-3-(проп-2-ен-1-илокси)пропионил]-4-(пропан-2-ил)-2-оксазолидин (3i). Выход 61.7%. Белый порошок, T_{пл.} 62–60 °C, $[\alpha]_D = -43.6$ (с 0.2, CHCl₃). Спектр ЯМР ¹H δ , м.д.: 0.89 д (3H, CH₃, $J = 6.9$ Гц), 0.94 д (3H, CH₃, $J = 6.9$ Гц), 2.31-2.48 м (1H, CH), 2.51 т (1H, $\equiv CH$, $^4J = 2.4$ Гц), 3.83 д.д (1H, $\equiv CCH_2O$, $^2J = 16.2$ Гц, $^4J = 2.4$ Гц), 3.88 с (6H, 2CH₃O), 4.02 д.д (2H, CH₂O, $^3J = 5.67$ и $^4J = 1.47$ Гц), 4.05 д.д (1H, CCH₂O, $^2J = 16.2$ Гц, $^4J = 2.4$ Гц), 4.11 д.д (1H, CH₂O, $J = 5.5$, $J = 15.1$ Гц), 4.38 д.д (1H, CH₂O, $J = 5.5$, $J = 15.1$ Гц), 4.59 д.д (1H, $J = 9.4$ $J = 15.1$ Гц), 5.17 д.д.т (1H, H₂C=, $J^{cis} = 10.37$, $^2J = ^4J = 1.57$ Гц), 5.26 д.д.д (1H, H₂C=, $J^{trans} = 17.31$ и $^2J = ^4J = 1.66$

Гц), 5.32 д (1H, Ph, $J = 9.72$ Гц), 5.89 д.д.т (1H, CH=, $J^{cis} = 10.37$, $^2J = ^4J = 1.57$ и $J^{trans} = 17.31$ Гц), 6.08 д (1H, Ph, $J = 9.72$ Гц), 6.83 м (2H, Ph). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м.д.: 14.5, 17.7, 23.6, 28.3, 57.7, 58.9, 60.7, 63.3, 72.32 ($\equiv C-CH_2O$), 85.6, 105.0 (2C), 132.9, 138.0, 117.67 (H₂C=), 134.63 (–HC=), 138.0, 152.9 (2C), 153.3, 169.8. Найдено, %: C 47.78; H 5.45; I 23.77; N 2.64. C₂₁H₂₈INO₇. Вычислено, %: C 47.29; H 5.29; I 23.79; N 2.63.

анти-(4S)-3-[(2S,3S)-2-Иодо-3-(3,4,5-триметоксифенил)-3-(проп-2-ин-1-илокси)пропионил]-4-(пропан-2-ил)-2-оксазолидин (2j). Выход 77.3%. Белый порошок, T_{пл.} 142–140 °C, $[\alpha]_D = +123.7$ (с 0.2, CHCl₃), R_f 0.55 (петролейный эфир-EtOAc, 3:2). Спектр ЯМР ¹H δ , м.д.: 0.93 д (3H, CH₃, $J = 2.6$ Гц), 0.97 д (3H, CH₃, $J = 2.6$ Гц), 2.35-2.54 м (1H, CH), 2.51 т (1H, $\equiv CH$, $^4J = 2.4$ Гц), 3.83 д.д (1H, $\equiv CCH_2O$, $^2J = 16.2$ Гц, $^4J = 2.4$ Гц), 3.85 с (3H, CH₃O), 3.87 с (3H, CH₃O), 3.88 с (3H, CH₃O), 4.04 д.д (1H, $\equiv CCH_2O$, $^2J = 16.2$ Гц, $^4J = 2.4$ Гц), 4.15-4.45 м (2H, CH₂), 4.50-4.64 м (1H, CH), 5.37 д (1H, Ph, $J = 9.98$ Гц), 6.02 д (1H, Ph, $J = 9.98$ Гц), 6.76 с (2H, Ph). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м.д.: 14.9, 17.8, 23.9, 27.8, 56.11 ($\equiv C-CH_2O$), 57.8, 58.3, 60.8, 63.3, 68.35 ($\equiv CH$), 79.46 ($\equiv C-CH_2O$), 84.4, 105.0 (2C), 133.0, 138.0, 152.9 (2C), 153.1, 153.1, 169.6. Найдено, %: C 32.46; H 5.33; I 49.61 C 47.12; H 4.78; I 23.92; N 2.61. C₂₁H₂₆INO₇. Вычислено, %: C 47.47; H 4.93; I 23.88; N 2.64.

анти-(4S)-3-[(2R,3R)-2-Иодо-3-(3,4,5-триметоксифенил)-3-(проп-2-ин-1-илокси)пропионил]-4-(пропан-2-ил)-2-оксазолидин (3j). Выход 68.8%. Белый порошок, T_{пл.} 78–80 °C, $[\alpha]_D = -63.7$ (с 0.2, CHCl₃). Спектр ЯМР ¹H δ , м.д.: 0.88 д (3H, CH₃, $J = 6.9$ Гц), 0.93 д (3H, CH₃, $J = 6.9$ Гц), 2.32-2.49-м (1H, CH), 2.51 т (1H, $\equiv CH$, $^4J = 2.4$ Гц), 3.81 д.д (1H, $\equiv CCH_2O$, $^2J = 16.2$ Гц, $^4J = 2.4$ Гц), 3.85 с (3H, CH₃O), 3.88 с (3H, 2CH₃O), 3.90 с (3H, CH₃O), 4.05 д.д (1H, $\equiv CCH_2O$, $^2J = 16.2$ Гц, $^4J = 2.4$ Гц), 4.11 д.д (1H, CH₂O, $J = 5.5$, $J = 15.1$ Гц), 4.38 д.д (1H, CH₂O, $J = 5.5$, $J = 15.1$ Гц), 4.59 д.д (1H, $J = 9.4$ $J = 15.1$ Гц), 5.32 д (1H, Ph, $J = 9.72$ Гц), 6.08 д (1H, Ph, $J = 9.72$ Гц), 6.83 с (2H, Ph). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м.д.: 14.5, 17.7, 23.6, 28.3, 56.11 ($\equiv C-CH_2O$), 57.7, 58.9, 60.7, 63.3, 68.35 ($\equiv CH$), 79.46 ($\equiv C-CH_2O$), 85.6, 105.0 (2C), 132.9, 138.0, 152.9 (2C), 153.3, 169.8. Найдено, %: C 47.25; H 4.99; I 23.83; N 2.61. C₂₁H₂₆INO₇. Вычислено, %: C 47.47; H 4.93; I 23.88; N 2.64.

Литература

1. Zhdankin V. V. Hypervalent Iodine Chemistry: Preparation, Structure, and Synthetic Applications of Polyvalent Iodine Compounds.— New York: John Wiley & Sons, 2013.— 480 p.
2. Zampella A., Randazzo A., Borbone N., Luciani S., Trevisi L., Debitus C., D'Auria, M. V. Isolation Of Callipeltins A-C And Of Two New Open-Chain Derivatives Of Callipeltin A From The Marine Sponge *Latrunculia* Sp. A Revision Of The Stereostructure Of Callipeltins // *Tetrahedron Lett.*— 2002.— V.43, №35.— Pp.6163-6166.
3. Oku N.; Gustafson K. R.; Cartner L. K.; Wilson J. A., Shigematsu N., Hess S., Pannell L. K., Boyd M. R., McMahon J. B. Neamphamide A, a New HIV-Inhibitory Depsipeptide from the Papua New Guinea Marine Sponge *Neamphius huxleyi* // *Journal of Natural Products.*— 2004.— V.67, №8.— Pp.1407-1411.
4. Oku N., Krishnamoorthy R., Benson A. G., Ferguson R. L., Lipton M. A., Phillips L. R., Gustafson K. R., McMahon J. B. Complete Stereochemistry of Neamphamide A and Absolute Configuration of the β -Methoxytyrosine Residue in Papuamide B // *J. Org. Chem.*— 2005.— V.70, №17.— Pp.6842-6844.
5. Талыбов Г. М., Караев С. Ф., Мехтиева В. З. Иодоалкоксилирование циклогексена аллиловым и пропаргиловым спиртами // *ЖОрХ.*— 2001.— Т.37, №4.— С.634.
6. Талыбов Г. М., Азизбейли А. Р., Мамедбейли Э. Г., Гурбанов Г. Р. Алкоксигалогенирование дихлорстиролов в среде непредельных C_3 -спиртов // *ЖОрХ.*— 2020.— Т.56, №1.— С.47-51.
7. Талыбов Г.М., Азизбейли А.Р., Мамедбейли Э.Г., Ширинова Н.А., Гулиева Н.М. Региоселективное алкооксилирование аллиловых эфиров в среде непредельных C_3 -спиртов // *ЖОрХ.*— 2020.— Т.56, №3.— С.484-487.

References

1. Zhdankin V. V. Hypervalent Iodine Chemistry: Preparation, Structure, and Synthetic Applications of Polyvalent Iodine Compounds. New York: John Wiley & Sons, 2013. 480.
2. Zampella A., Randazzo A., Borbone N., Luciani S., Trevisi L., Debitus C., D'Auria, M. V. [Isolation Of Callipeltins A-C And Of Two New Open-Chain Derivatives Of Callipeltin A From The Marine Sponge *Latrunculia* Sp. A Revision Of The Stereostructure Of Callipeltins]. *Tetrahedron Lett.*, 2002, vol.43, no.35, pp.6163-6166.
3. Oku N.; Gustafson K. R.; Cartner L. K.; Wilson J. A., Shigematsu N., Hess S., Pannell L. K., Boyd M. R., McMahon J. B. [Neamphamide A, a New HIV-Inhibitory Depsipeptide from the Papua New Guinea Marine Sponge *Neamphius huxleyi*]. *Journal of Natural Products*, 2004, vol.67, no.8, pp.1407-1411. doi: 10.1021/np040003f.
4. Oku N., Krishnamoorthy R., Benson A. G., Ferguson R. L., Lipton M. A., Phillips L. R., Gustafson K. R., McMahon J. B. [Complete Stereochemistry of Neamphamide A and Absolute Configuration of the β -Methoxytyrosine Residue in Papuamide B]. *J. Org. Chem.*, 2005, vol.70, no.17, pp.6842-6844. doi: 10.1021/jo0508853.
5. Talybov G. M., Mekhtieva V. Z., Karaev S. F. [Iodoalkoxylation of Cyclohexene with Allyl and Propargyl Alcohols]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2001, vol.37, no.4, pp.600. doi: 10.1023/A:1012462709589.
6. Talybov G. M.,. Ezizbeyli A. R, Mammadbayly E. Q., Gurbanov G. R. [Alkoxyhalogenation of Dichlorostirools in the Medium Unsaturated C_3 -Alcohols]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2020, vol.56, no.1, pp.47-51. doi: 10.1134/S1070428020010066.
7. Talybov G.M., Ezizbeyli A.R., Mammadbayly E. H., Shirinova N.A., Guliyeva N.M. [Regioselective alkoxydation of allylether in the environment of unsaturated C_3 -alcohol]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2020, vol.56, no.3, pp.552-554. doi: 10.1134/S1070428020030318.

Т. А. Бабаева (н. с.)

ЭФФЕКТ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СВОЙСТВА ЦЕОЛИТА ТИПА ЦВМ В ПРЕВРАЩЕНИИ МЕТАНОЛА

Бакинский государственный университет,
кафедра «Физическая и коллоидная химия»

AZA1148, Республика Азербайджан, г. Баку, ул. З. Халилова, 23; e-mail: azeri09@mail.ru

T. A. Babayeva

EFFECT OF THE NATURE OF RARE-EARTH ELEMENTS ON THE PROPERTIES OF ZSM TYPE ZEOLITE IN THE CONVERSION OF METHANOL

Baku State University

23, Z.Khalilov Str., Baku, AZ 1148, Azerbaijan Republic; e-mail: azeri09@mail.ru

Изучено влияние природы редкоземельных элементов (РЗЭ) на текстурные, кислотные и каталитические свойства цеолита типа ЦВМ в превращении метанола в олефины C_2-C_3 . На основании данных, полученных с помощью БЭТ и термодесорбции NH_3 показано, что модифицирование РЗЭ (La, Pr, Yb) приводит к существенному уменьшению удельной поверхности объема пор и возрастанию селективности катализатора по олефинам C_2-C_3 . Активность и селективность по олефинам C_2-C_3 и распределение ксилолов в составе жидких продуктов определяется природой РЗЭ. Максимальные выходы этилена (21.8% мас.) и пропилена (26.4% мас.) и пара-селективность достигается на образце содержащем 2.5% La.

Ключевые слова: иттербий; кислотность; конверсия; ксилолы; лантан; метанол; празеодим; пропилен; селективность; цеолит типа ЦВМ; этилен.

The effect of the nature of rare-earth elements (REE) on the textural, acidic and catalytic properties of ZSM type zeolite in the conversion of methanol to C_2-C_3 olefins is studied. BET and thermal desorption of NH_3 methods used for catalyst characterization. Based on the obtained data it was found that the modification of catalyst with REE (La, Pr, Yb) leads to a significant decrease in the surface area, pore volume and an increase in the selectivity of the catalyst for C_2-C_3 olefins. The activity and selectivity for C_2-C_3 olefins and the distribution of xylenes in the composition of liquid products is determined by the nature of REE. The maximum yields of ethylene (21.8% wt.), propylene (26.4% wt.) and para-selectivity are achieved on a catalyst sample containing 2.5% La.

Key words: acidity; conversion; ethylene; lanthanum; methanol; praseodymium; propylene; selectivity; xylenes; ytterbium; ZSM type zeolite.

Природный газ является альтернативным источником сырья для получения углеводородов топливного назначения. Метан с высокой эффективностью может быть превращен в метанол через синтез-газ. Последующая конверсия метанола в олефины C_2-C_3 (процесс МТО) и в углеводороды бензинового ряда (процесс MTG) требует применения мезопористых материалов¹⁻⁴.

Процессы получения олефинов из природного газа через метанол позволяют произ-

водить низшие олефины с выходом и стоимостью, сопоставимыми или превосходящими аналогичные показатели, достигаемые при пиролизе легких нефтяных фракций⁵.

Способы получения этилена и пропилена на основе природного газа через метанол интенсивно разрабатываются рядом фирм — Mobil Oil Corporation, Exxon Mobil Corporation, UOP LLC, Hydro Norsk ASA, Lurgi и др.)^{2,3,6-8}.

Процесс превращения метанола в углеводороды протекает по следующей схеме (рис. 1).

Дата поступления 07.01.20

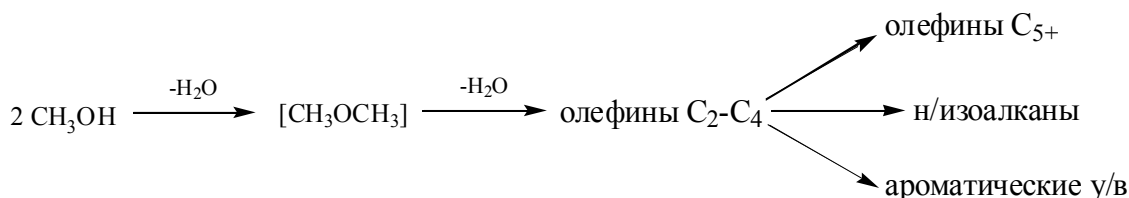


Рис. 1. Общая схема превращения метанола в углеводороды

В реакции образования олефинов из метанола был протестирован широкий спектр катализаторов. Прежде всего были исследованы каталитические свойства природных и синтетических цеолитов, отличающихся размером и структурой пор; цеолиты в Н- и металллозамещенных формах, а также модифицированные некоторыми неметаллами ^{7, 9–11}. В этой реакции были также изучены силикаты, алюмофосфаты и кремнийалюмофосфаты, имеющие пористую структуру, близкую к структуре цеолита ^{5, 6, 12}. Наивысшую селективность в образовании олефинов, $\text{C}_2\text{--C}_3$ из метанола проявляли цеолиты, имеющие структуру эрионита, шабазита или оффретита, а также узкопористые молекулярные сита на основе алюмофосфатов (АРО) и кремнийалюмофосфатов (SAPO) ^{10, 13–15}. При этом было установлено, что одним из основных факторов, влияющих на избирательность катализатора по олефинам $\text{C}_2\text{--C}_3$, является размер и структура пор его кристаллической решетки. На селективность катализаторов влияет также его кислотность. Для увеличения селективности и стабильности работы катализатора необходимо снижать концентрацию сильных бренстедовских и льюисовских кислотных центров ⁷.

Селективность по олефинам можно повысить за счет введения в состав пористого материала некоторых неметаллов, (фосфора или бора) ⁷, а также при модифицировании цеолитов переходными металлами ^{9, 13, 16–18}.

Целью данной работы явилось изучение влияния природы редкоземельных элементов (РЗЭ) La, Pr, Yb на кислотные, текстурные и каталитические свойства цеолита типа ЦВМ в превращении метанола в олефины $\text{C}_2\text{--C}_3$.

Материалы и методы исследования

Для приготовления катализаторов использовали высококремнеземный цеолит типа ЦВМ с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 33$ (производство ЗАО «Нижегородские Сорбенты»), который путем ионного обмена переводили в NH_4 -форму. Н-форму цеолита получали термическим разложением NH_4 -формы при 500°C

в течение 4 ч. Катализатор состава 2.5% РЗЭ-НЦВМ получали пропиткой Н-форм цеолитов определенным количеством водного раствора нитратов лантана, иттербия и празеодиума при 80°C в течение 4 ч ¹⁷. Исследование пористой структуры образцов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота при 77К на установке ASAP-2000 фирмы Micromeritics.

Кислотные свойства модифицированных цеолитов изучали методом термодесорбции аммиака ¹⁷. Опыты проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора объемом 4 см^3 в реакторе идеального вытеснения при атмосферном давлении в интервале температур $300\text{--}400^\circ\text{C}$, объемной скорости подачи сырья $1\text{--}2 \text{ ч}^{-1}$. Анализ продуктов реакции осуществляли с помощью хроматографии ¹⁷.

Обсуждение результатов

Как видно из рис. 2 и 3, при превращении метанола Н-форма ЦВМ проявляет низкую активность по олефинам $\text{C}_2\text{--C}_3$. Образованию олефинов $\text{C}_2\text{--C}_3$, особенно этилена, благоприятствуют низкие температуры. При температуре 300°C содержание этилена и пропилена на НЦВМ составляют 16.4 и 18.5 % мас. соответственно.

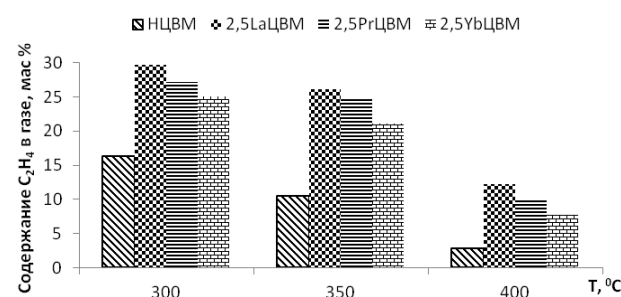


Рис. 2. Влияние природы модифицирующего металла на выход этилена в зависимости от температуры.

Повышение температуры реакции приводит к резкому уменьшению концентрации олефинов $\text{C}_2\text{--C}_3$ в газе. Например, при 400°C содержание этилена и пропилена в газе состав-

ляет 2.9 и 4.3 % мас. Следует отметить, что при 400 °С содержание метана в газе достигает 26.5% мас. Модифицирование НЦВМ редкоземельными металлами приводит к изменению каталитических свойств катализатора. В отличие от НЦВМ, в интервале температур 300–350 °С модифицированные катализаторы проявляют высокую селективность в образовании алкенов C_2-C_3 . В присутствии модифицированных катализаторов содержание этилена и пропилена в газе составляет 21.2–29.8 и 25.8–31.8 % мас. соответственно. Наибольшую активность проявляет образец, модифицированный лантаном. На этом образце при 300 °С выход этилена и пропилена составляют 29.8 и 26.4 % мас. соответственно. На модифицированных катализаторах наблюдается также снижение содержания метана в газе. Наибольшее снижение содержания метана в газе происходит в случае модифицирования цеолита лантаном. Например, при температуре 400 °С на образце 2.5% LaНЦВМ содержание метана в газе составляет всего 2.9% мас. Таким образом, из приведенных данных видно, что наиболее высокой активностью по этилену и пропилену обладает цеолитный катализатор, модифицированный лантаном.

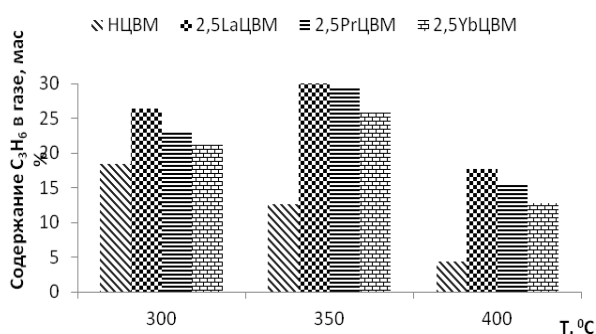


Рис. 3. Влияние природы модифицирующего металла на выход пропилена в зависимости от температуры.

При повышении температуры реакции выше 350 °С происходит снижение выхода газообразных и возрастает выход жидких углеводородов. При 400 °С наибольший выход жидких углеводородов (38.7% мас.) наблюдается на образце, модифицированном лантаном. В результате модифицирования происходит также повышение *пара*-селективности катализатора. Из рис. 4 видно, что при 400 °С в присутствии НЦВМ содержание *n*-ксилола в смеси ксилолов составляет 30.2%, а на всех модифицированных катализаторах селективность по *n*-ксилолу значительно возрастает и зависит от природы модифицирующей добавки.

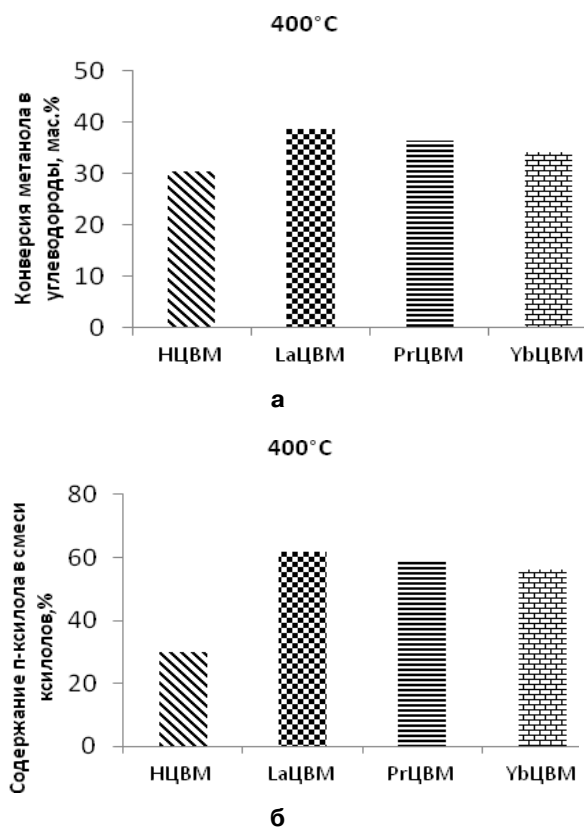


Рис. 4. Влияние природы модифицирующего металла: а – на конверсию метанола в углеводороды; б – и на содержание *n*-ксилола в смеси ксилолов.

Максимальная селективность по *n*-ксилолу достигается на La-НЦВМ и составляет 62.3%. По степени селективности по *n*-ксилолу в зависимости от модифицирующего металла катализаторы располагаются в ряд:

НЦВМ < Yb-НЦВМ-5 < Pr-НЦВМ-5 < La-НЦВМ-5

По видимому, изменение каталитических свойств цеолита ЦВМ связано с изменением его текстурных и кислотных свойств в результате модифицирования.

Порометрические исследования показали, что при модифицировании цеолита металлами уменьшаются удельная поверхность, объем и радиус пор цеолита (табл. 1), что можно объяснить тем, что в результате модифицирования происходит обмен части H^+ в цеолите на катионы металлов, а также отложение оксидов металлов на его поверхности и в каналах цеолита.

Таблица 1

Результаты порометрии

Катализатор	Конц. металла, % мас.	$S_{ВЕТ}$, (м ² /г)	$V_{пор}$, (см ³ /г)	$R_{эф}$, Å	R_{max} , Å
НЦВМ	-	288.5	0.24	10–110	68
La НЦВМ	1.0	284.1	0.22	9–90	66
La НЦВМ	2.5	256.3	0.19	8–80	57
Pr НЦВМ	2.5	258.1	0.20	8–82	58
Yb НЦВМ	2.5	269.7	0.20	8–84	59

В результате модифицирования происходит также изменение силы и концентрации кислотных центров (табл. 2).

Таблица 2

**Кислотные свойства катализаторов
по данным термопрограммированной
адсорбции NH₃**

Катализатор	T _{max} формы, °C десорбции NH ₃		Концентрация кислотных центров, мкмоль·г ⁻¹	
	T _I	T _{II}	C _I	C _{II}
НЦВМ	198	418	628	542
2.5% La НЦВМ	192	332	318	212
2.5% Pr НЦВМ	193	341	326	228
2.5% Yb НЦВМ	194	349	338	241

T_I и T_{II} – температуры десорбции NH₃ в формах I и II;

C_I и C_{II} – концентрации кислотных центров в формах I и II.

Как видно из данных табл. 2, введение в состав НЦВМ РЗЭ влияет на концентрацию кислотных центров. Наибольшим числом сильных кислотных центров обладает НЦВМ. При одинаковой концентрации модификатора (2.5% мас.) наибольшее снижение концентрации сильных кислотных центров наблюдается на образце модифицированном La.

Таким образом, существенное влияние природы РЗЭ (La, Pr, Yb) в цеолите ЦВМ на его селективность и каталитическую активность обусловлено изменением кислотных и текстурных свойств катализатора в результате химического модифицирования. Самым активным катализатором в процессе превращения метанола в олефины C₂–C₃ является НЦВМ, модифицированный лантаном. Введение в состав НЦВМ 2.5% РЗЭ приводит также к возрастанию селективности по n-ксилолу более чем в два раза.

Литература

1. Stocker M. Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior // *Microporous and Mesoporous Materials*.— 1999.— V.29, №1–2.— Pp.3-48.
2. Rostamizadeh M., Taeb A. Highly selective Me-ZSM-5 catalyst for methanol to propylene (MTP) // *J. of Ind. and Eng. Chem.*— 2015.— V.27.— Pp.297-306.
3. Chen J.Q., Bozzano A., Glover B., Fuglerud T., Kvisle S. Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process // *Cat. Today*.— 2005.— V.106.— Pp.103-107.
4. Spivey J.J., Froment G.F., Dehertog W.J.H., Marchi A. J. Zeolite catalysis in the conversion of methanol into olefins // *J. Catalysis*.—1992.— V.91.— Pp.1-64.
5. Хаджиев С.Н., Колесниченко Н.В., Ежова Н.Н. Получение низших олефинов из природного газа через метанол и его производные // *Нефтехимия*.— 2008.—Т.48, №5.— С.323-333.
6. Liang J., Li H.Y., Zhao S.Q., Guo W.G., Wang R.H., Li M.Z. Characteristics and performances of SAPO-34 catalyst for methanol-to-olefin conversion // *Appl. Cat.*—1990.— V.64.— Pp.31-40.
7. Zhao G.L., Teng J.W., Xie Z.K., Jin W.Q., Yang W.M., Chen Q.L., Tang Y. Effect of phosphorus on HZSM-5 catalyst for C₄-olefin cracking reactions to produce propylene // *J. Catal.*— 2007.— V.248.— Pp.29-37.
8. Zhao X.B., Wang L.Y., Li J.Z., Xu S.T., Zhang W.N., Wei Y., Guo X., Tian P., Liu Z.M. Investigation of methanol conversion over high-Si beta zeolites and the reaction mechanism of their high propene selectivity // *Catalysis Science & Technology*.— 2017.— V.7.— Pp.5882-5892.
9. Jin Y., Asaoka S., Zhang S., Li P., Zhao Sh. Reexamination on transition-metal substituted

References

1. Stocker M. [Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, vol.29, no.1-2, pp.3-48. DOI: 10.1016/S1387-1811(98)00319-9.
2. Rostamizadeh M., Taeb A. [Highly selective Me-ZSM-5 catalyst for methanol to propylene (MTP)]. *J. of Ind. and Eng. Chem.*, 2015, vol.27, pp.297-306. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.01.004.
3. Chen J.Q., Bozzano A., Glover B., Fuglerud T., Kvisle S. [Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process]. *Cat. Today*, 2005, vol.106, pp.103-107. DOI: 10.1016/j.cattod.2005.07.178.
4. Spivey J.J., Froment G.F., Dehertog W.J.H. and Marchi A. J. [Zeolite catalysis in the conversion of methanol into olefins]. *J. Catalysis*, 1992, vol.91, pp.1- 64. DOI: 10.1039/9781847553218-00001.
5. Khadzhiev S.N., Kolesnichenko N.V., Yezhova N.N. *Poluchenije nizshikh olefinov iz prirodnogo gaza cherez metanol i yego proizvodnyye* [Production of lower olefins from natural gas through methanol and its derivatives]. *Neftekhimiya* [Petrochemistry], 2008, vol.48, no.5, pp.323-333.
6. Liang J., Li H.Y., Zhao S.Q., Guo W.G., Wang R.H., Li M.Z. [Characteristics and performances of SAPO-34 catalyst for methanol-to-olefin conversion]. *Appl. Cat.*, 1990, vol.64, pp.31-40. DOI.org/10.1016/S0166-9834(00)81551-1.
7. Zhao G.L., Teng J.W., Xie Z.K., Jin W.Q., Yang W.M., Chen Q.L., Tang Y. [Effect of phosphorus on HZSM-5 catalyst for C₄-olefin cracking reactions to produce propylene]. *J. Catal.*, 2007, vol.248, pp.29-37. DOI.org/10.1016/j.jcat.2007.02.027.
8. Zhao X.B., Wang L.Y., Li J.Z., Xu S.T., Zhang W.N., Wei Y., Guo X., Tian P., Liu Z.M. [Investigation of methanol conversion over high-

- MFI zeolites for catalytic conversion of methanol into light olefins // *Fuel Processing Technology*.— 2013.— V.115.— Pp.34-41.
10. Hajimirzaee S., Ainte M., Soltani B., Behbahani R.M., Leeke G.A., Wood J. Dehydration of methanol to light olefins up on zeolite/alumina catalysts Effect of reaction conditions, catalyst support and zeolite modification // *Chemical Engineering Research and Design*.— 2015.— V.93.— Pp.541-553.
 11. Shuxun T., Shengfu J., Qi S. Preparation of phosphorus modified HZSM-5 zeolite catalysts and their catalytic performances of methanol to olefins // *Advanced Materials Reserch*.— 2014.— V.875-877.— Pp.295-299.
 12. Cai G., Liu Z., Shi R., He Ch., Yang L., Sun Ch., Chang Y. Light alkenes from syngas via dimethyl ether // *Applied Catalysis A: General*.— 1995.— V.125.— Pp.29-38.
 13. Dubois D.R., Obrzut D.L., Jing Liu, Thundimadathil J., Adekkanattu P.M., Guin J.A., Punnooseb A., Seehrab M.S. Conversion of methanol to olefins over cobalt-, manganese- and nickel-incorporated SAPO-34 molecular sieves // *Fuel Processing Technology*.— 2003.— V.83.— Pp.203-218.
 14. Arstad B., Kolboe S. The Reactivity of Molecules Trapped within the SAPO-34 Cavities in the Methanol-to-Hydrocarbons Reaction // *J. Am. Chem. Soc.*— 2001.— V.123.— Pp.8137-8138.
 15. Song W., Marcus D.M., Fu H., Ehresmann J.O., Haw J.F. Oft-Studied Reaction That May Never Have Been: Direct Catalytic Conversion of Methanol or Dimethyl Ether to Hydrocarbons on the Solid Acids HZSM-5 or HSAPO-34 // *J. Am. Chem. Soc.*— 2002.— V.124.— Pp.3844-3845.
 16. Zhang Y.K., Qu Y.X., Wang D.L., Zeng X.C., Wang J.D. Cadmium modified HZSM-5: A Highly Efficient Catalyst for Selective Transformation of Methanol to Aromatics // *Ind. & Eng. Chem. Res.*— 2017.— V.56.— Pp. 12508-12519.
 17. Qanbarova E.A., Babayeva T.A., Akhmedova N.F., Mirzaliyeva S.E., Mamedov S.E. The transformation of natural gas and methanol on bimetallic zeolite catalysts // *J. of Environmental Science, Computer Science and Eng. & Tech.*— 2019.— V.8, №2.— Pp.160-166.
 18. Sadeghi S., Haghighi M., Estifae P. Methanol to clean gasoline over nanostructured CuO-ZnO/HZSM-5 catalyst: Influence of conventional and ultrasound assisted co-impregnation synthesis on catalytic properties and performance // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*.— 2015.— V.24.— Pp.302-310.
 9. Jin Y., Asaoka S., Zhang S., Li P., Zhao Sh. [Reexamination on transition-metal substituted MFI zeolites for catalytic conversion of methanol into light olefins]. *Fuel Processing Technology*, 2013, vol.115, pp.34-41. DOI.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.047.
 10. Hajimirzaee S., Ainte M., Soltani B., Behbahani R.M., Leeke G.A., Wood J. [Dehydration of methanol to light olefins up on zeolite/alumina catalysts Effect of reaction conditions, catalyst support and zeolite modification]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2015, vol.93, pp.541-553. DOI.org/10.1016/j.cherd.2014.05.011.
 11. Shuxun T., Shengfu J., Qi S. [Preparation of phosphorus modified HZSM-5 zeolite catalysts and their catalytic performances of methanol to olefins]. *Advanced Materials Reserch.*, 2014, vol.875-877, pp.295-299. DOI.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.875-877.295.
 12. Cai G., Liu Z., Shi R., He Ch., Yang L., Sun Ch., Chang Y. [Light alkenes from syngas via dimethyl ether]. *Applied Catalysis A: General*, 1995, vol.125, pp.29-38. DOI.org/10.1016/0926-860X(94)00291-6.
 13. Dubois D.R., Obrzut D.L., Jing Liu, Thundimadathil J., Adekkanattu P.M., Guin J.A., Punnooseb A., Seehrab M.S. [Conversion of methanol to olefins over cobalt-, manganese- and nickel-incorporated SAPO-34 molecular sieves]. *Fuel Processing Technology*, 2003, vol.83, pp.203-218. DOI:10.1016/S0378-3820(03)00069-9.
 14. Arstad B., Kolboe S. [The Reactivity of Molecules Trapped within the SAPO-34 Cavities in the Methanol-to-Hydrocarbons Reaction]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, vol.123, pp.8137-8138. DOI.org/10.1021/ja010668t.
 15. Song W., Marcus D.M., Fu H., Ehresmann J.O., Haw J.F. [Oft-Studied Reaction That May Never Have Been: Direct Catalytic Conversion of Methanol or Dimethyl Ether to Hydrocarbons on the Solid Acids HZSM-5 or HSAPO-34]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, vol.124, pp.3844-3845. DOI.org/10.1021/ja016499u.
 16. Zhang Y.K., Qu Y.X., Wang D.L., Zeng X.C., Wang J.D. [Cadmium modified HZSM-5: A Highly Efficient Catalyst for Selective Transformation of Methanol to Aromatics]. *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 2017, vol.56, pp.12508-12519. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b02908.
 17. Qanbarova E.A., Babayeva T.A., Akhmedova N.F., Mirzaliyeva S.E., Mamedov S.E. [The transformation of natural gas and methanol on bimetallic zeolite catalysts]. *J. of Environmental Science, Computer Science and Eng. & Tech.*, 2019, vol.8, no.2, pp.160-166. DOI: 10.24214/jecet.A.8.2.16066.
 18. Sadeghi S., Haghighi M., Estifae P. [Methanol to clean gasoline over nanostructured CuO-ZnO/HZSM-5 catalyst: Influence of conventional and ultrasound assisted co-impregnation synthesis on catalytic properties and performance]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2015, vol.24, pp.302-310. DOI:10.1016/j.jngse.2015.03.045.

Р. Р. Даминев (д.т.н., проф.)¹, В. М. Шарафутдинов (к.х.н., с.н.с.)¹,
А. И. Мусин (асп.)¹, И. Б. Абдрахманов (д.х.н., проф.)²

СИНТЕЗ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ПИПЕРИЛЕНА

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет, филиал в г. Sterlitamak
453118, г. Sterlitamak, пр. Октября, 2; тел. (3473) 242512, e-mail: musin_1995@list.ru

² Уфимский институт химии УФИЦ РАН, лаборатория фармакофорных циклических систем
450054, г. Уфа, пр. Октября, 71; тел. (347) 2353815, e-mail: husn_rn@anrb.ru

R. R. Daminev¹, V. M. Sharafutdinov¹, A. I. Musin¹, I. B. Abdrakhmanov²

SYNTHESIS OF NITROGEN-CONTAINING HETEROCYCLIC COMPOUNDS BASED ON PIPERYLENE

¹ Ufa State Petroleum Technological University

2, Prospekt Oktyabrya Str., 453118, Sterlitamak, Russia; ph. (3473) 242512, e-mail: musin_1995@list.ru

² Ufa Institute of Chemistry of Ufa Federal Research Centre of RAS

71, Prospekt Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia; ph. (347) 2353815, e-mail: husn_rn@anrb.ru

Прямое алкенилирование анилина и его гомологов пипериленом приводит к С-алкенилированным ароматическим аминам, которые гетероциклизуются в производные индола и хинолина. Процесс циклизации может протекать под действием полифосфорной кислоты, металлокомплексных катализаторов или УФ-облучения. В зависимости от условий состав и выход продуктов колеблется в широких пределах. Наличие ацетильной группы при атоме азота исключает гетероциклизацию, а N-этильный радикал, наоборот, облегчает процесс и направляет реакцию в сторону образования исключительно индольного производного.

Ключевые слова: анилин; гетероциклизация; индолы; пиперилен; хинолины.

Химия азотсодержащих гетероциклических соединений является одним из важнейших разделов синтетической органической химии. В последние годы увеличился интерес к синтезу бензоконденсированных азотсодержащих гетероциклов¹. Для синтеза гетероциклических соединений индольного или хинолинового ряда часто применяются производные N- или С-алкениланилинов, которые, в свою очередь, получают алкенилированием ароматических аминов сопряженными диенами^{2,3}.

Прямое алкенилирование анилина и его гомологов пипериленом приводит к их С-алкенильным производным. Наиболее эффектив-

Direct alkenylation of aniline and its homologs with piperylene leads to C-alkenylated aryl amines, which cyclize to derivatives of indole and quinoline. The cyclization process can occur under the action of polyphosphoric acid, metal complex catalysts or UV radiation. Depending on the conditions, the composition and yield of products vary widely. The presence of an acetyl group at the nitrogen atom excludes heterocyclization, while the N-ethyl radical, on the contrary, facilitates the process and directs the reaction towards the formation of an exclusively indole derivative.

Key words: aniline; heterocyclization; indoles; piperylene; quinolines.

ным катализатором является AlCl₃. Хорошие результаты получены также при использовании катализаторов катионита КУ-2 и полифосфорной кислотой (ПФК) (схема 1)³.

В результате дальнейших исследований нами установлено, что полученные алкениланилины циклизуются в производные индола и хинолина в различных условиях. Например, 2-(1-метил-2-бутенил)анилин **2** в присутствии ПФК образует два продукта – 2-метил-2-этиллиндолин **6** и 4,4-диметил-1-аминоиндан **7**. При этом происходит изомеризация алкенильного радикала (схема 2).

На соотношение и выход продуктов значительное влияние оказывают условия проведения реакции: температура, состав ПФК, со-

Дата поступления 20.04.20

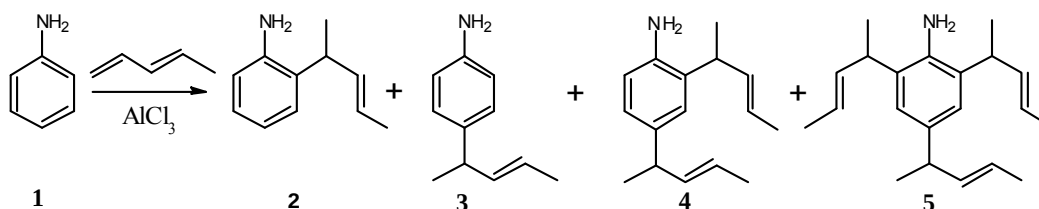


Схема 1.

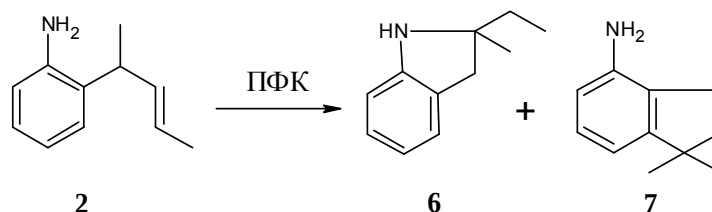


Схема 2.

отношение амин:ПФК. При относительно низких температурах (100–120 °С) в реакционной смеси преобладает аминоиндан **7**, повышение температуры способствует образованию индолина **6** (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость выхода и состава продуктов циклизации от температуры

Т, °С	Время, ч	Состав реакционной смеси, %		
		Индолин 6	Аминоиндан 7	Анилин
100	10	16	65	19
120	10	22	62	16
135	2	20	61	19
140	2	41	36	22
150	2	60	23	16

Примечание. $H_3PO_4:P_2O_5 = 2:1$ (масс.), **2**:ПФК = 1:10 (масс.).

С повышением доли фосфорного ангидрида и, соответственно, снижением доли фосфорной кислоты в ПФК происходит увеличение выхода аминоиндана **7** (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость выхода и соотношения продуктов циклизации **2 от состава ПФК**

$H_3PO_4 : P_2O_5$, по массе	Состав продуктов, %		
	Индолин 6	Аминоиндан 7	Анилин
5 : 1	61	19	20
5 : 2	59	22	19
5 : 3	66	31	3
5 : 4	60	37	3
1 : 1	52	48	2
5 : 6	30	48	22

Примечание. **2**:ПФК = 1:10 (масс.). Условия реакции: 150 °С, время 2ч.

Из условий проведения циклизации наиболее удобным для изменения состава продук-

тов реакции является варьирование соотношения *орто*-алкениланилина **2** и ПФК. Если при большом избытке циклизующего агента образуется в основном аминоиндан **7**, то при сопоставимых количествах исходного соединения и ПФК происходит образование преимущественно индолина **6**, выход которого достигает 60% (табл. 3) ³.

Таблица 3

Зависимость выхода и состава продуктов циклизации от соотношения алкениланилина **2 и ПФК**

Амин:ПФК (по массе)	Время, ч	Состав продукта, %		
		Индолин 6	Аминоиндан 7	Анилин
1 : 2	6.5	60	20	20
1 : 5	4	42	26	32
1 : 10	1.5	30	48	22
1 : 15	1.5	25	54	21
1 : 20	1.5	20	60	20

Примечание. $H_3PO_4:P_2O_5 = 5 : 6$ (масс.). Условия реакции: 150 °С.

Перспективным направлением циклизации алкенилариламинов является использование в качестве катализаторов различных комплексов металлов. В большинстве случаев применяют галогениды, ацетаты и ацетилацетонаты Pd и Ni ⁴.

Внутримолекулярная циклизация амина **2** в присутствии стехиометрического количества $PdCl_2(C_6H_5CN)_2$ приводит к 2,4-диметилхинолину **8** (схема 3) ³.

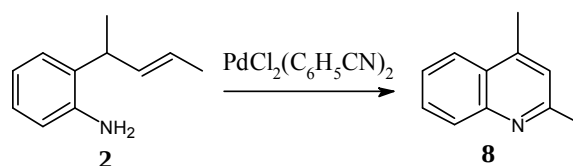


Схема 3.

К недостаткам этого метода следует отнести низкий выход циклических продуктов, а также использование большого количества катализатора. Нами установлено, что нагревание при 170 °С амина **2** в растворе нитробензола в присутствии каталитических количеств PdCl_2 приводит с общим выходом 68% к образованию хинолина **8** и 3-метил-2-этилиндола **9** (схема 4).

При проведении реакции в среде ДМСО, ДМФА, ТГФ или бензонитрила образуется многокомпонентная смесь соединений, причем выходы продуктов **8** и **9** значительно ниже.

Температура, при которой проводится циклизация, в интервале 140–200 °С практически не сказывается на общем выходе и соотношении продуктов.

Наиболее существенное влияние на состав продуктов циклизации оказывает количество используемого катализатора PdCl_2 , с уменьшением которого резко возрастает доля индола **9**, достигая 78% при соотношении **2**: PdCl_2 , равном 100:1.

Наличие N-ацетильной группы у 2-(1-метил-2-бутенил)анилина исключает циклизацию, а при N-этильном радикале процесс идет в сторону индольного производного. Циклизация 2,6-ди-(1-метил-2-бутенил)анилина **10** под

действием $\text{PdCl}_2(\text{DMCO})_n$ дает исключительно гетероциклическое соединение **11** (схема 5).

Гетероциклизацию алкениланилинов, полученных на основе пиперилена, можно осуществить и под действием УФ-облучения. Например, УФ-облучение N-этил-2-(1-метил-2-бутенил)анилина **12** в отсутствие кислорода приводит к 3-метил-1,2-диэтилиндолину **13**. При подаче в реактор кислорода происходит фотолитическое дегидрирование индолина **13** с образованием индола **14** (схема 6).

Природа растворителя и материал реактора не оказывают существенного влияния на выход продуктов циклизации.

Таблица 4
Зависимость выхода индолина от природы растворителя и материала реактора

Растворитель	Кварц		Пирекс	
	конверсия, %	выход, %	конверсия, %	выход, %
Бензол	77	72	72	68
Метанол	86	73	75	62
Циклогексан	92	85	76	71
Гексан	94	83	-	-

Таким образом, замещенные ариламины, полученные алкенилированием ароматических аминов пипериленом, циклизуются в одну стадию под действием катализаторов или УФ-об-

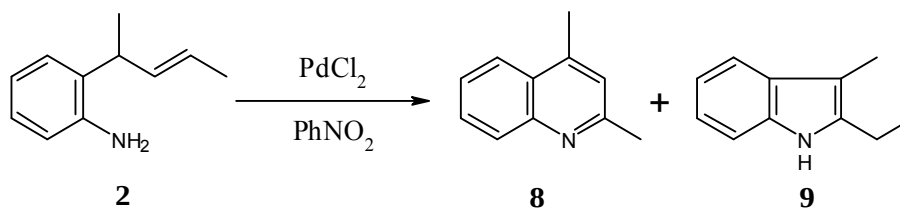


Схема 4.

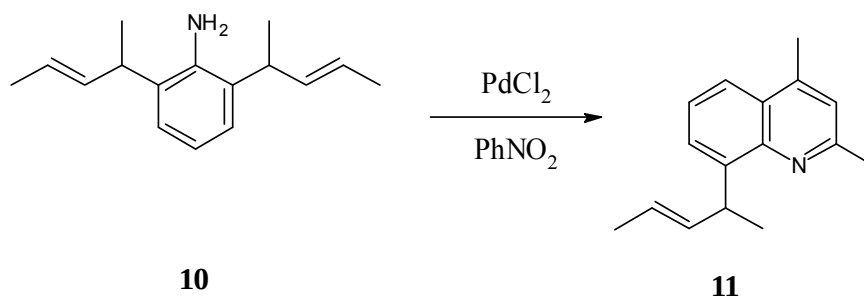


Схема 5.

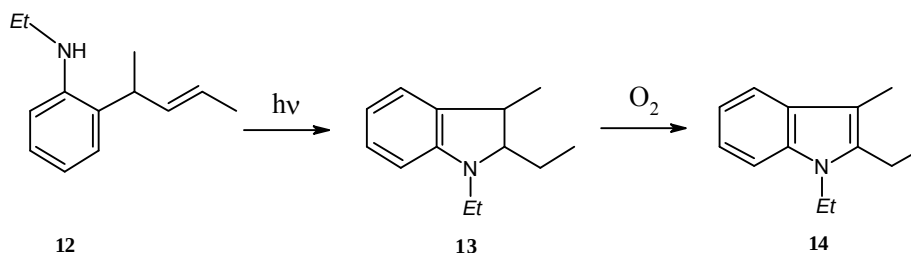


Схема 6.

лучения в производные индола или хинолина. Строение полученных соединений установлено спектральными методами.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на приборе «BrukerAM 300» с рабочей частотой 300 и 75 МГц в CCl_4 (внутренний стандарт ТМС), ИК-спектры на приборе UR-20.

Методика циклизации аминов с полифосфорной кислотой.

К 10–30 г ПФК при перемешивании и температуре 25 °С добавляли по каплям 1–5 г аминов **2** или **10**. Смесь перемешивали 2–4 ч при температуре 100–150 °С. После охлаждения смесь разбавляли водой, нейтрализовали раствором щелочи и экстрагировали эфиром. Экстракт сушили над КОН, эфир отгоняли, продукты выделяли перегонкой в вакууме или хроматографированием на колонке с Al_2O_3 .

2-Метил-2-этилиндолин (6). n_D^{20} 1.5478. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3380., (NH), 1610 (Ar). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.(J, Гц): 0.80 т (3H, CH_3 , $J = 8$), 1.12 с (3H, CH_3), 1.41 кв (2H, CH_2 , $J = 8.3$, 12.5), 2.68 с (2H, Ar- CH_2), 3.26 с (1H, CH), 6.25–7.02 м (4H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 115.8 (C^1), 128.1 (C^2), 127.4 (C^3), 124.9 (C^5), 117.9 (C^4), 109.0 (C^6), 64.08 (N–C), 42.33 (CH_2), 35.08 (CH_2), 22.99 (Me), 9.70 (Me).

4,4-Диметил-1-аминоиндан (7). n_D^{20} 1,5970. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3460, 3380 (NH_2),

1620 (Ar). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.(J, Гц): 1,16 с (6H, 2CH_3), 1,83 т (2H, CH_2 , $J = 8.1$), 2.53 т (2H, Ar- CH_2 , $J = 9.4$), 3.25 с (2H, NH_2), 6.60–6.77 м (3H, Ar).

Методика циклизации аминов **2**, **10**.

В пальчиковый автоклав ($V = 17 \text{ cm}^3$) помещали 6.2 ммоль амина **2** или **10**, 0.62 ммоль PdCl_2 , добавляли 10 мл нитробензола, продували аргоном и термостатировали при 150 °С 4 ч. После охлаждения смесь фильтровали через слой Al_2O_3 , элюируя бензолом. Бензол отгоняли, нитробензол удаляли перегонкой в вакууме. Продукты выделяли хроматографированием на колонке Al_2O_3 .

2,4-Диметилхинолин (8). $T_{\text{кип}}$ 110 °С (2 мм), n_D^{20} 1,6030. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1600 (Ar), 3040, 3070. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.(J, Гц): 2,24 с (3H, CH_3), 2,42 с (3H, CH_3), 6,66 с (1H, CH), 7.30–7.8 м (4H, 4CH).

3-Метил-1,2-диэтилиндолин (14). В кварцевый реактор помещали 0.7 г амина **12** в 50 мл бензола. Облучали лампой ДРТ-375 в течение 1 ч, одновременно пропуская воздух через реактор. Растворитель отгоняли, продукт выделяли колоночной хроматографией, элюент бензол:пентан 1:4. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 750, 1500, 1610. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.(J, Гц): 1.11 т (3H, CH_3 , $J = 8.2$), 1.21 т (3H, CH_3 , $J = 6.7$), 2.22 с (3H, CH_3); 2.66 кв (2H, CH_2 , $J = 7.3$, 13.2); 3.96 кв (2H, CH_2 , $J = 8.1$, 9.2); 6,75–7,48 м (4H, Ar).

Литература

1. Bizhanova G.G., Suponitsky K.Yu., Vakhitova Yu.V., Gataullin R.R. New atropoisomeric alkenylphenylglycine derivatives: Synthesis of (5R*)- and (5S*)-isomers of (1R*,3aR*,4S*,11S*)-3a,5,9,11-tetramethyl-4,5-dihydro-3aH-1,4-methano[1,3]oxazolo[3,2-a]quinolin-2-one // *Tetrahedron*.— 2017.— V.73, №2.— Pp.109–115.
2. Гатауллин Р.Р., Кажанова Т.В., Сагитдинов И.А., Галаяутдинова А.А., Фатыхов А.А., Спирihin Л.В., Абдрахманов И.Б. Алкенилирование анилинов дихлорпентадиеном, циклопентадиеном и пипериденом // *ЖПХ*.— 2001.— Т.74, №2.— С.274–280.
3. Абдрахманов И.Б., Мустафин А.Г., Шарафутдинов В.М. Перегруппировка Кляйзена в ряду ароматических аминов.— Уфа: Гилем, 2014.— 168 с.
4. Цудзи Д. Органические синтезы с участием комплексов переходных металлов.— М.: Химия, 1979.— 256 с.
5. Гатауллин Р.Р. Получение гетероциклических соединений из N- и C-алкениланилинов // *Вестник СПбГУ. Физика и химия*.— 2014.— Т.1(59), №1.— С.51–70.

References

1. Bizhanova G.G., Suponitsky K.Yu., Vakhitova Yu.V., Gataullin R.R. [New atropoisomeric alkenylphenylglycine derivatives: Synthesis of (5R*)- and (5S*)-isomers of (1R*,3aR*,4S*,11S*)-3a,5,9,11-tetramethyl-4,5-dihydro-3aH-1,4-methano[1,3]oxazolo[3,2-a]quinolin-2-one]. *Tetrahedron*, 2017, vol.73, no.2, pp.109–115.
2. Gataullin R.R., Kazhanova T.V., Sagitdinov I.A., Galyautdinova A.A., Fatykhov A.A., Spirihin L.V., Abdrahmanov I.B. [Alkenylation of Anilines with Dicyclopentadiene, Cyclopentadiene, and Piperylene]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2001, vol.74, no.2, pp.280–285.
3. Abdrahmanov I.B., Mustafin A.G., Sharafutdinov V.M. *Peregrupirovka Klyajzena v ryadu aromaticheskikh aminov* [Kleisen rearrangement in a series of aromatic amines]. Ufa, Gilem Publ., 2014, 168 p.
4. Cudzi D. *Organicheskie sintezy s uchastiem kompleksov perehodnykh metallov* [Organic syntheses involving transition metal complexes]. Moscow, Khimiya Publ., 1979, 256 p.
5. Gataullin R.R. *Poluchenie geterociklicheskich soedinenii iz N- i C-alkenilanilinov* [Obtaining heterocyclic compounds from N- and C-alkenylanilines]. *Vestnik SPbSU. Physics and Chemistry*, 2014, vol.1(59), no.1, pp.51–70.

М. М. Доломатова (лаб.)¹, Д. Кастанедо Г. (магистрант)¹, Г. М. Сидоров (д.т.н., проф.)¹,
И. Г. Лапшин (инж.-лаб.)¹, Р. З. Бахтизин (д.ф.-м.н., проф.)²

ОСОБЕННОСТИ ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ ВЫСОКОСЕРНИСТЫХ КУБИНСКИХ НЕФТЕЙ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ВАРАДЕРО

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра технологии нефти и газа
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел. (347) 2420712, e-mail: tngrusoil@mail.ru
Башкирский государственный университет,
кафедра физической электроники и нанофизики
450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32; e-mail: raouf@bsunet.ru

М. М. Dolomatova¹, D. Castanedo G.¹, G. M. Sidorov¹, I. G. Lapshin¹, R. Z. Bakhtizin²
**FEATURES OF OPTICAL SPECTRA OF HIGH-SULFUR
CUBAN OIL THE VARADERO FIELDS**

¹ Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia, ph. (347) 2420712, e-mail: tngrusoil@mail.ru
² Bashkir State University
43, Zaki Validi Str., 450076, Ufa, Russia; e-mail: raouf@bsunet.ru

Исследованы оптические спектры поглощения растворов фракций высокосернистой, высокосмолистой нефти месторождения Варадеро (Республика Куба). Показан сложный характер спектров поглощения в диапазоне от 280 до 480 нм, связанный с перекрыванием полос поглощения ароматических углеводородов, а также сернистых соединений тиофенового и тиолового рядов. Для оптических спектров поглощения всех фракций нефти месторождения Варадеро характерен четко выраженный батохромный эффект со смещением спектра в красную область и ростом температуры кипения фракций. Кроме того, с ростом температуры кипения наблюдается гиперхромный эффект, заключающийся в увеличении интенсивности спектра. Показано, что величина гиперхромного эффекта связана с температурой кипения фракций, что подтверждает зависимость интегральной силы осциллятора от температуры кипения. Установлена эмпирическая зависимость, связывающая температуру кипения с характеристиками батохромного и гиперхромного сдвига, которая позволяет приближенно оценить температуру начала и конца кипения нефтяных фракций.

Ключевые слова: интегральная сила осциллятора; интегральный спектральный дескриптор; оптические спектры; температура кипения; углеводородные фракции; фракционный состав.

Optical absorption spectra of solutions of high-sulfur and high-tar oil fractions from the Varadero field (Republic of Cuba) were studied. The complex nature of the absorption spectra in the range from 280 to 480 nm is shown, due to the overlap of the absorption bands of aromatic hydrocarbons, as well as sulfur compounds of the thiophene and thiol series. A clearly expressed bathochromic effect is characterized by shifting the spectrum to the red region with an increase in the boiling point of the fractions for optical absorption spectra of all oil fractions of the Varadero field. Moreover, a hyperchromic effect is observed with an increase of the boiling point consisting in an increase in the intensity of the spectrum. It is shown that the value of the hyperchromic effect is related to the boiling point of fractions, which confirms the dependence of the integral force of the oscillator on the boiling point. An empirical relationship has been established that relates the boiling point to the characteristics of the bathochromic and hyperchromic shift, which allows us to approximate the temperature of the beginning and end of the boiling of oil fractions.

Key words: boiling point; fractional part; integral of the spectral descriptor; integrated power oscillator; optical spectra of hydrocarbon fraction.

Дата поступления 02.03.20

Важной задачей нефтепереработки и нефтехимии является переработка высокосернистых, высоковязких нефтей. Это особенно актуально для нефтей Северо-Кубинского нефтяного бассейна, в частности, нафтенной высокосернистой, высокосмолистой нефти месторождения Варадеро. Поэтому интерес представляет исследование ее фракционного состава и физико-химических свойств ¹. Важным значением в оптимизации атмосферно-вакуумных процессов переработки является знание фракционного состава. В ранее проведенных исследованиях были установлены закономерности, связывающие интегральные характеристики спектра и температуры выкипания фракций высококовязких нефтей и газоконденсатов Западно-Сибирской нефти ^{2,3}. Систематическое изучение оптических спектров высокосернистых кубинских нефтей и их фракций не проводилось.

Цель настоящей работы — изучение закономерностей оптических спектров поглощения узких фракций кубинских нефтей в УФ и видимом диапазоне, а также выявление связи температуры кипения фракций с интегральными характеристиками спектра, характеризующими их батохромный и гиперхромный сдвиг.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись образцы резервуарной кубинской нефти месторождения Варадеро. Основные свойства образца нефти приведены в табл. 1.

Таблица 1
Свойства образца нефти месторождения Варадеро

Показатели	Значение	Стандартные методы
Вязкость при 50 °С, м ² /с	0,001853	NC ASTM D 445:2011
Плотность при 15 °С, кг/м ³	998.3	NC ASTM D 5002:2016
Содержание воды, % мас.	1.4	NC ASTM D 95:2016
Содержание серы, % мас.	7.71	NC ASTM D 4294:2011
Содержание солей, % мас.	0,06278	NC ASTM D 3230:2013
Содержание асфальтенов, % мас.	10.42	NC ASTM D 6560:2014

Образцы нефти предварительно обезвоживались центрифугированием. Определение фракционного состава образцов высококовязких нефтей проводили по ГОСТ 11011-85 Метод определения фракционного состава в аппарате

АРН-2. Разделение на узкие 20-градусные фракции образцов осуществляли на аппарате атмосферно-вакуумной перегонки «АРН-2» в диапазоне от 45 до 500 °С.

Результаты по определению фракционного состава образцов показывают, что выход светлых фракций с 180 до 240 °С составляет 4.66% мас., с 240 до 360 °С — 18.92% мас., с 360 до 500 °С — 12.95% мас. (табл. 2).

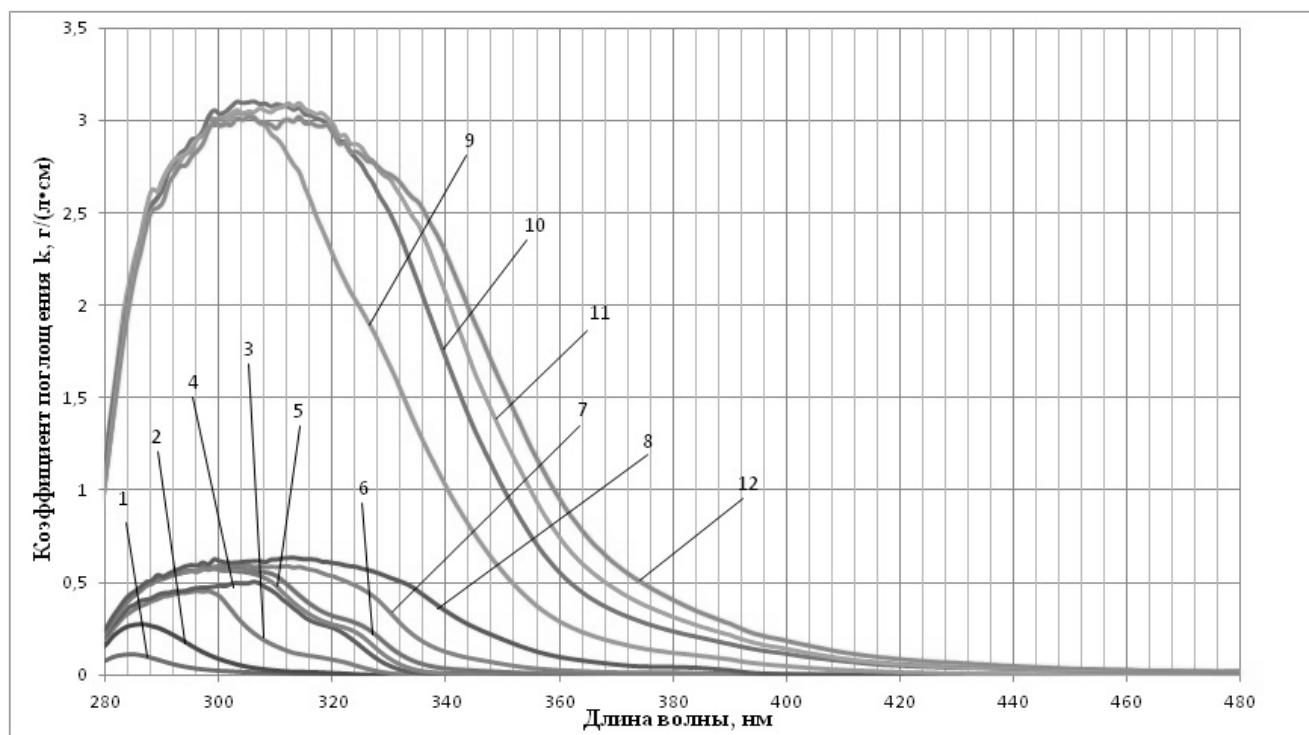
Оптические спектры углеводородных фракций регистрировались в растворах толуола марки Ч.Д.А. на спектрофотометре СФ-2000 в ближнем УФ и видимой области (рис. 1) в диапазоне 280–780 нм.

Таблица 2
Фракционный состав нефти Варадеро

Диапазон температур, °С	Массовая доля фракций, %
до 180	9.09
180–200	1.21
200–220	1.67
220–240	1.78
240–260	2.13
260–280	2.21
280–300	2.52
300–320	2.34
320–340	9.72
380–400	0.24
400–420	2.06
420–440	3.39
440–460	2.44
460–480	2.14
480–500	2.68
остаток >760	57.65

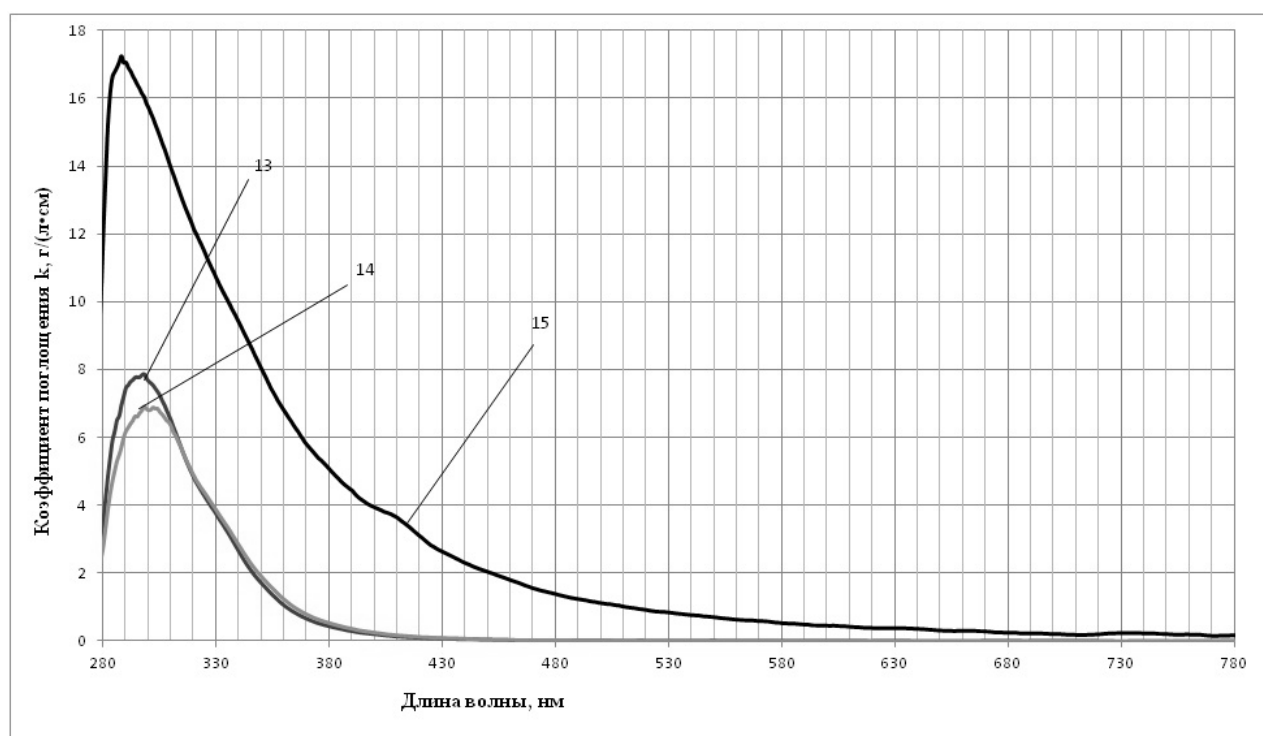
Результаты и их обсуждение

Все без исключения спектры имеют широкополосную тонкую колебательную структуру полос поглощения, обусловленную перекрыванием полос отдельных соединений. Для всех без исключения фракций характерны максимумы полос поглощения в области 284–314 нм, которые характерны для $n \rightarrow \pi^*$ -хромофоров соединений тиофенового, тиолового ряда и азотсодержащих бензоидных структур. Незначительная суммарная интенсивность полос вероятно связана с наличием соединений с R -полосами со слабой интенсивностью ($\epsilon < 100$). В низкокипящих фракциях преобладают нафтенные и алкилзамещенные бензолы, поэтому в спектрах нефтяных фракций, выкипающих по низкой температуре 180–200 °С проявляются полосы, характерные для замещенных моноциклических и бициклических ароматических соединений с выраженной колебательной структурой. Эти полосы наиболее характерны для бензольного хромофора и являются



а

1 – (180–200) °C; 2 – (200–220) °C; 3 – (220–240) °C; 4 – (240–260) °C; 5 – (260–280) °C;
6 – (280–300) °C; 7 – (300–320) °C; 8 – (320–340) °C; 9 – (380–400) °C; 10 – (400–420) °C;
11 – (420–440) °C; 12 – (440–460) °C



б

13 – (460–480) °C; 14 – (480–500) °C; 15 – остаток (<760 °C)

Рис. 1. Электронные спектры поглощения углеводородных фракций с различными диапазонами температур кипений

запрещенными для высокосимметричных молекул, вследствие чего имеют малую интенсивность. Ее отличительной чертой является тонкая структура, которая объясняется взаимодействием с колебательными уровнями энергии.

При введении в бензольное кольцо алкильных заместителей или заместителей, с кратными связями или свободной парой электронов, происходит смещение в батохромную область полос поглощения. Для низкокипящих фракций с температурой 180–240 °С характерен низкий гиперхромный эффект. С повышением температуры кипения происходит сдвиг полосы в длинноволновую область с 320 нм до 430 нм особенно характерный для фракций с температурой кипения >320 °С. С ростом температуры начала кипения фракций и молекулярной массы соединений, интенсивность этих полос возрастает, так как количество гетероароматических соединений увеличивается. Для высококипящих фракций характерно расширение диапазона поглощения до 400–430 нм. В остатке, с температурой кипения > 760 °С, происходит батохромный сдвиг до 780 нм, что обусловлено присутствием асфальто-смолистых веществ, содержащих 4-5 и более переоконденсированных бензольных колец, имеющих максимумы поглощения в интервале 500–700 нм.

Такое батохромное смещение высококипящих фракций можно объяснить появлением К-полос, характерных для $\pi \rightarrow \pi^*$ -хромофоров сопряженных органических систем полициклической ароматики и асфальто-смолистых веществ. Следует отметить, что полученные

результаты согласуются с данными ЯМР и ИК спектров нефти месторождения Варадеро ⁴.

Важной особенностью спектров является усиление гиперхромных эффектов, связанных с увеличением интенсивности и соответствующей площади пиков. Гиперхромный эффект можно характеризовать интегральной силой осциллятора. Как следует из табл. 3, эта площадь поглощения и граница батохромного сдвига могут служить характеристикой температуры кипения. Из табл. 3 также следует, что с увеличением температуры начала и конца кипения возрастает интегральная сила осциллятора (ИСО), которая получалась численным интегрированием спектра, интегрировалась в диапазоне 280–420 нм согласно формуле (1):

$$\theta_k = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} k(\lambda, n) d\lambda dn, \quad (1)$$

где θ_k – интегральная сила осциллятора, рассчитанная по коэффициентам поглощения (k) спектра, г·нм/(л·см);

λ_1 и λ_2 – верхняя и нижняя граница спектрального диапазона, нм;

n – количество пиков в спектре.

Результаты экспериментов обрабатывались стандартным методом наименьших квадратов по формуле двумерной линейной регрессии. В качестве первой переменной выбиралась характеристика батохромного сдвига λ_R , в качестве второй переменной характеристика батохромного сдвига ИСО. Установлено, что связь между температурами начала и конца

Таблица 3

Характеристики широких полос оптического спектра фракций нефти месторождения Варадеро

Характеристики фракций		Характеристики широких полос спектров			
Диапазоны температур, °С	Молярная масса	λ_{max} , нм	Батохромное смещение λ_R , нм	k_{max} , г/(см ² ·л)	ИСО (k) 280–420 нм, г·нм/(см·л)
180–200	153	284	325	0.11	1.877
200–220	167	286	327	0.28	4.740
220–240	182	296	332	0.47	12.041
240–260	198	306	338	0.50	18.266
260–280	214	299	340	0.59	21.365
280–300	231	302	360	0.58	23.037
300–320	249	305	390	0.60	29.648
320–340	268	313	400	0.63	38.298
380–400	329	301	413	3.07	155.929
400–420	351	305	430	3.09	191.364
420–440	374	312	430	3.09	204.132
440–460	398	314	430	3.00	212.574
460–480	422	298	430	7.87	393.362
480–500	447	298	430	6.92	378.280
остаток >760 °С	–	288	780	17.23	1245.326

кипения и характеристиками спектра имеет следующий вид:

$$T_{нк} = a_0 + a_1 \cdot \theta_k + a_2 \cdot \lambda_R, \quad (2)$$

$$T_{кк} = b_0 + b_1 \cdot \theta_k + b_2 \cdot \lambda_R, \quad (3)$$

где $T_{нк}$, $T_{кк}$ — температура начала и конца кипения фракций, °С;

θ_k — интегральная сила осциллятора (1), г·нм/(л·см);

a_0 , a_1 , a_2 , b_0 , b_1 , b_2 — постоянные коэффициенты для данного класса нефтей (табл. 4).

Сопоставление результатов расчетов температур кипений по найденным зависимостям с исходными стандартными данными приведено в табл. 5 и 6.

По полученным результатам следует отметить возможность приближенной оценки по оптическим спектрам поглощения фракционного состава высокосмолистой, высокосернистой нефти месторождения Варадеро (Куба).

Таблица 4
Значения статистических данных аппроксимации

Коэффициенты зависимостей (2) и (3)		Коэффициент корреляции, R	Погрешность	
			Абс., °C	Отн., %
Температура начала кипения				
a_0	-268.75	0.99	9.85	3.13
a_1	1.461			
a_2	0.292			
Температура конца кипения				
b_0	-248.75	0.99	11.74	3.88
b_1	1.461			
b_2	0.292			

Таблица 5
Сопоставление адекватности расчетов по зависимости (2) для температуры начала кипения

Диапазон кипения фракций, °С	Температура начала кипения, °С		Погрешность	
	по ГОСТ 11011-85	По зависимости (2)	Абсолютная, °С	Относительная, %
180–200	180	206.4	6,4	3,56
200–220	200	210.2	10,2	5,10
220–240	220	219.6	0,4	0,16
240–260	240	230.2	9,8	4,07
260–280	260	234.1	25,9	9,98
280–300	280	263.8	16,2	5,80
300–320	300	309.5	9,5	3,17
320–340	320	326.6	6,6	2,07
380–400	380	380.0	0,0	0,00
400–420	400	415.2	15,2	3,80
420–440	420	418.9	1,1	0,26
440–460	440	421.4	18,6	4,23
460–480	460	474.2	14,2	3,09
480–500	480	469.8	10,2	2,12
Среднее значение			10.31	3.39

Таблица 6
Сопоставление адекватности расчетов по зависимости (3) для температуры конца кипения

Диапазон кипения фракций, °С	Температура начала кипения, °С		Погрешность	
	по ГОСТ 11011-85	По зависимости (3)	Абсолютная, °С	Относительная, %
180–200	200	226.45	26.45	13.22
200–220	220	230.21	10.21	4.64
220–240	240	239.64	0.36	0.15
240–260	260	250.23	9.77	3.76
260–280	280	254.05	25.95	9.27
280–300	300	283.75	16.25	5.42
300–320	320	329.50	9.50	2.97
320–340	340	346.63	6.63	1.95
380–400	400	400.00	0.00	0.00
400–420	420	435.19	15.19	3.62
420–440	440	438.92	1.08	0.25
440–460	460	441.39	18.61	4.05
460–480	480	494.23	14.23	2.97
480–500	500	489.82	10.18	2.04
Среднее значение			11.74	3.88

Таким образом, для оптических спектров поглощения нефти месторождения Варадеро наблюдается четко выраженный батохромный и гиперхромный эффект, выраженный смещением спектра в красную область с ростом температуры кипения фракций. Кроме того с ростом температуры кипения наблюдается гиперхромный эффект. Величина гиперхромного эффекта связана с температурой кипения фракции,

что подтверждает зависимость температуры кипения от интегральной силы осциллятора и характеристиками батохромного сдвига.

Эмпирическая зависимость, связывающая температуру кипения и интегральную силу осциллятора, позволяет приближенно оценить температуру начала и конца кипения дистиллятов средних и высококипящих фракций.

Литература

1. Рыльков А.В., Потеряева В.В. Нафтеновые нефти мира (распространение, генезис, применение) // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ.— 2013.— Т.97, №1.— С.32-44.
2. Доломатова М.М., Манапов Р.С., Сидоров Г.М., Доломатов М.Ю., Бадертдинов А. Л. Взаимосвязь температуры начала кипения и интегральной характеристики спектров оптического поглощения фракций газоконденсата // Баш. хим. ж.— 2018.— Т.25, №3.— С.80-83.
3. Доломатов М.Ю., Ковалева Э.А., Латыпов К.Ф., Доломатова М.М., Ярмухаметова Г. У. и Паймурзина Н. Х. Интегральные характеристики оптических спектров, как новый класс дескрипторов для сложных молекулярных систем // Бутлеровские сообщения.— 2019.— Т.57, №1.— С.1-14.
4. Манауре Д.А., Фахреева А.В., Волошин А.И., Гусаков В.Н., Якубова С.Г., Докичев В.А. Состав нефти месторождения Варадеро (Куба) по данным ИК- и ЯМР-спектроскопии // Баш. хим. ж.— 2019.— Т.26, №2.— С.55-60.

References

1. Rylkov A.V., Poteryaeva V. V. *Naftenovye nefi mira (rasprostraneniye, genezis, primeneniye)* [Naphthenic oils of the world (distribution, Genesis, application)]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Neft' i gaz* [News of higher educational institutions. Oil and gas], 2013, vol.97, no.1, pp.32-44.
2. Dolomatova M. M., Manapov R. S., Sidorov G. M., Dolomatov M. Yu., Badertdinov A. L. *Vzaimosvyaz' temperatury nachala kipeniya i integral'noy kharakteristiki spektrov opticheskogo pogloshcheniya fraktsiy gazokondensata* [Relationship between the boiling point and the integral characteristic of the optical absorption spectra of gas condensate fractions]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2018, vol.25, no.3, pp.80-83.
3. Dolomatov M. Yu., Kovaleva E. A., Latypov K. F., Dolomatova M. M., Irmuhametova G. U. and Paimurzina N. H. *Integral'nye kharakteristiki opticheskikh spektrov, kak novyi klass deskriptorov dlya slozhnykh molekulyarnykh sistem* [Integral characteristics of optical spectra as a new class of descriptors for complex molecular systems]. *Butlerovskie soobshcheniya* [Butlerov Communications], 2019, vol.57, no.1, pp.1-14.
4. Manaure D.A., Fakhreeva A.V., Voloshin A.I., Gusakov V.N., Yakubova S.G., Dokichev V.A. *Sostav nefi mestorozhdeniya Varadero (Kuba) po dannym IK i YaMR spektroskopii* [Oil composition of the Varadero field (Cuba) according to IR and NMR spectroscopy]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2019, vol.26, no.2, pp.55-60.

М. М. Бекешев (магистрант) ¹, Р. Х. Ибрашева (д.х.н., проф., рук. пр.)²,
И. В. Цветкова (к.х.н., доц.) ¹

КРЕКИНГ ПАРАФИНИСТОГО МАЗУТА НА КАТАЛИЗАТОРАХ ИЗ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

¹ Тольяттинский государственный университет, кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»
445020, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14; e-mail: irina.cvetkova.56@mail.ru

² ТОО «ТехноСервис К»

050000, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Досмухамедова, д. 14; e-mail: irina.cvetkova.56@mail.ru

М. М. Bekeshev ¹, R. H. Ibrascheva ², I. V. Tsvetkova ¹

CRACKING OF PARAFFIN FUEL OIL ON CATALYSTS FROM NATURAL ALUMINOSILICATES

¹ Tolyatti state University

14, Belorusskaya Str., 445020, Tolyatti, Russia; e-mail: irina.cvetkova.56@mail.ru

² ТОО «TechnoService K»

14, Dosmukhamedova Str., 050000, Almaty, Republic of Kazakhstan; e-mail: irina.cvetkova.56@mail.ru

Разработка на основе казахстанских природных цеолитов и глин дешевых и доступных катализаторов, осуществляющих одностадийный крекинг мазутов с высокой степенью конверсии в светлые нефтепродукты, позволит существенно улучшить технико-экономические и экологические показатели по сравнению с промышленными процессами крекинга тяжелых нефтяных остатков вследствие ликвидации стадий предварительного облагораживания крекируемого сырья и регенерации катализатора. По Программе коммерциализации результатов научно-технологических работ Фонда науки Республики Казахстан предполагается создание авторами данной статьи установки окислительного каталитического крекинга мазутов, полученных из казахстанских нефтей. Показано, что химический состав природных цеолитов и глин влияет на крекирующие свойства синтезированных на их основе композитных катализаторов при окислительной деструкции мазута из парафинистой кумкольской нефти.

Ключевые слова: глины; ИК-спектроскопия; каталитический крекинг; мазут; природные цеолит; композитный катализатор; легкий газойль; хроматомасс-спектрометрия.

The development of cheap and affordable catalysts from Kazakhstan's natural zeolites and clays that perform single-stage cracking of fuel oils with a high degree of conversion to light oil products will significantly improve technical, economic and environmental performance compared to industrial processes for cracking heavy oil residues due to the elimination of the stages of pre-refining of the cracked raw materials and catalyst regeneration. According to the Program for the Commercialization of the Results of Scientific and Technological Activities of the Science Foundation of the Republic of Kazakhstan, it is proposed that the authors of this article create oxidative catalytic cracking units for fuel oils obtained from Kazakhstani oils. It is shown that the chemical composition of natural zeolites and clays affects the cracking properties of the composite catalysts synthesized based on them during the oxidative destruction of fuel oil from paraffinic Kumkol oil.

Key words: catalytic cracking; clays; composite catalyst; fuel oil; GC -MS spectrometry; IR-spectroscopy; light gas oil; natural zeolite.

Казахстанские нефти характеризуются значительным содержанием тяжелого углеводородного сырья, которое отличается от легкого составом и температурой конца кипения, характеризуется значительным содержанием полициклоалканов, конденсированных ароматических углеводородов и асфальтенов.

При повышении температуры конца кипения вакуумных дистиллятов снижается расход нефти, а при переходе на мазут, кроме того, сокращаются капитальные и эксплуатационные затраты за счет исключения вакуумной перегонки мазута. Указанные соображения обусловили быстрое распространение процессов каталитического крекинга остаточного сырья в США, Западной Европе и Японии.

Условно дистиллятное сырье можно разделить на обычное (с температурой конца кипения 500 °С) и тяжелое (с температурой конца кипения до 620 °С); остаточное — на мазут и гудрон; смешанное — на вакуумный дистиллят в смеси с мазутами или гудронами.

Применение в качестве сырья для переработки на установках каталитического крекинга фракции с концом кипения 540–580 °С позволяет увеличить его ресурсы на 5–10 % по сравнению с вакуумным дистиллятом, имеющим конец кипения 500 °С.

Однако наиболее рациональным способом обеспечения экономичной работы установок каталитического крекинга является специальная подготовка сырья. Таким сырьем являются остатки прямой перегонки нефти, остатки продуктов перегонки термического крекинга, пиролиза, а также высококипящие ароматизированные концентраты и газойли, получаемые на основе дистиллятных продуктов и т.д. Эти тяжелые нефтяные остатки представляют собой исключительно сложную многокомпонентную и полидисперсную по молекулярной массе смесь высокомолекулярных углеводородов и гетеро соединений, включающих, кроме углерода и водорода, серу, азот, кислород и такие металлы, как ванадий, никель, железо, молибден и т.д..

В качестве катализаторов каталитического крекинга активно используются синтетические цеолиты типа ZSM-5¹, цеолитсодержащие катализаторы марки Цеокар и КМЦР², последние активно использовались при переработке газоконденсатного мазута³. Исследование природных казахстанских цеолитов и глин показало возможность их применения в качестве основы для катализаторов каталитического крекинга в процессах переработки тяжелых нефтяных остатков.

Материалы и методы исследования

В качестве испытуемых катализаторов были использованы тайжузгенский цеолит в смеси с нарынкольской и мангистауской глинами.

Катализаторы готовились смешением в различных пропорциях активированного ионным обменом тайжузгенского цеолита с нарынкольской или мангистауской глинами с последующим прокаливанием композитов при 550 °С. Отработанный мелкодисперсный катализатор остается в тяжелом остатке продуктов крекинга и, наряду с парами светлых нефтепродуктов, выводится из реактора. Исследования проводились на мазуте из кумкольской нефти.

Новизна технологии заключалась в осуществлении процесса при непрерывном вводе с объемной скоростью 1 ч⁻¹ в проточный реактор низкопроцентной суспензии катализатора в мазуте. Объемная скорость крекируемого сырья рассчитана на объем всего реактора, что обеспечивает высокую производительность технологии. Одновременно с мазутом в реактор подавался воздух с объемной скоростью 0.2 ч⁻¹. Процесс проводили при 480 °С.

По сравнению с промышленными, процесс упрощен за счет исключения стадий предварительной очистки мазута от каталитических ядов и регенерации катализатора, что значительно уменьшало образование токсичных продуктов.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлен фракционный состав мазута из кумкольской нефти и содержание серы, входящей в состав углеводородных молекул различных фракций.

Таблица 1

Фракционный состав и концентрация серы в мазуте и его фракциях

Фракционный состав	Содержание, % мас.	
	углеводородов фракции	серы
Мазут	100.0	0.5
Бензин	0.6	-
Легкий газойль	25.3	0.2
Вакуумный газойль	35.9	0.6
Гудроновый остаток	37.7	0.5
Потери	0.5	-

Несмотря на то, что исходная нефть предварительно подвергалась ректификации, в мазут входят остаточные количества бензина, керосиногазойлевой фракции. Однако основное содержание составляют тяжелые фракции: 35.9% мас. вакуумного дистиллята и 37.7% мас. тяжелого остатка.

При определении концентрации серы во фракциях мазута установлено, что ее максимум наблюдается в вакуумном газойле и гудроновом остатке.

По данным ИК-спектрального анализа, в мазуте содержатся в основном парафиновые углеводороды нормального строения. Углеводородный состав всех исследованных фракций идентичен составу исходного мазута.

Данные хроматомасс-спектрометрического анализа остаточного легкого газойля подтверждает вывод, сделанный по данным ИК-спектроскопии о преимущественном содержании в этой фракции парафиновых углеводородов в основном с числом атомов углерода в молекулах от 10 до 21.

Крекинг мазута на композитах из тайжузгенского цеолита и нарынкольской глины.

Выходы продуктов крекинга мазута в 0,2%-ной смеси с катализаторами на основе нарынкольской глины и тайжузгенского цеолита представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что в инертной атмосфере крекинг мазута в очень незначительной степени идет до газообразных углеводородов и бензина, т.к. содержание легкого газойля в продуктах крекинга по сравнению с его содержанием в исходном мазуте (табл. 1) не увеличивается. При этом изменение количественного соотношения цеолита и глины не влияет на активность композитов.

При подаче в реактор воздуха выход газа и бензина не изменяется, а выход легкого га-

зойля возрастает на 2–8 % мас. Так как исходный мазут содержит остаточный легкий газойль, следовало выяснить степень его участия в образовании легких фракций. Для этого из мазута отгонялась фракция с температурой конца кипения 350 °С, после чего полученные легкий газойль и тяжелый остаток, выкипающий при температуре выше 350 °С, подвергались крекингу в суспензии композитов с различным соотношением тайжузгенского цеолита и нарынкольской глины.

Результаты крекинга фракции легкого газойля представлены в табл. 3. Степень деструкции легкого газойля не превышает 13,5%, причем газообразные углеводороды образуются в том же количестве, что и при крекинге исходного мазута (табл. 2). Однако выход бензиновых фракций повышается на 3–6 % мас. Это свидетельствует о том, что при крекинге исходного мазута деструкция молекул углеводородов остаточного легкого газойля подавляется за счет реакции распада тяжелых углеводородов.

Кроме того, соотношение легкой (185–340 °С) и более тяжелой (340–350 °С.) фракций легкого газойля, полученного при крекинге мазута, составляет 1:0,5 (табл. 2), в то время, как в продуктах крекинга остаточного легкого газойля оно составляет 1:0,1 (табл. 3). Следовательно, образование более тяжелой фракции легкого газойля происходит в результате деструкции входящих в состав мазута высокомолекулярных углеводородов.

В табл. 4 даны результаты крекинга фракции, выкипающей выше 350 °С.

Таблица 2

Выход продуктов крекинга мазута в 0,2%-ных суспензиях композитов с различным соотношением нарынкольской глины и тайжузгенского цеолита

Содержание цеолита в композите, % мас.	Выход продуктов крекинга, мас. %							Итого
	газ	бензин	легкий газойль 185–340 °С.	легкий газойль 185–340 °С.	общее кол-во легкого газойля	тяжелый остаток	потери	
В инертной атмосфере								
0	2.7	1.8	16.4	9.0	25.4	70.1	0	100.0
5	3.1	1.8	16.3	9.0	25.3	69.8	0	100.0
10	4.9	1.8	16.4	9.0	25.4	67.7	0.2	100.0
14	5.3	1.9	16.3	9.0	25.3	67.5	0	100.0
20	4.9	1.8	16.3	9.0	25.3	67.9	0.1	100.0
50	4.6	1.8	16.3	9.0	25.3	68.3	0	100.0
80	4.2	1.8	16.3	9.0	25.3	68.7	0	100.0
100	4.3	1.7	16.4	9.0	25.4	67.9	0.7	100.0
При подаче воздуха ($w=0.2 \text{ ч}^{-1}$)								
0	3.1	1.0	21.1	6.5	27.6	68.3	0	100.0
5	3.7	1.2	21.2	7.8	29.0	65.9	0.2	100.0
10	4.2	1.3	21.4	8.4	29.8	64.6	0.1	100.0
14	4.6	1.6	21.9	11.2	33.1	60.6	0.1	100.0
20	4.6	1.7	21.9	11.0	33.9	59.8	0	100.0
50	4.9	1.7	21.9	10.8	32.7	60.7	0	100.0
80	4.9	1.8	21.9	10.6	32.5	60.8	0	100.0
100	4.9	1.9	21.9	9.5	31.4	61.8	0	100.0

Таблица 3

Выход продуктов крекинга отогнанного из мазута легкого газойля в 0.2%-ных суспензиях композитов с различным соотношением нарынкольской глины и тайжузгенского цеолита

Содержание цеолита в композите, мас. %	Выход продуктов крекинга, % мас.							Итого
	газ	бен- зин	легкий газойль 185–340 °С	легкий газойль 340–350 °С	общее кол-во легкого газойля	тяжелый остаток	потери	
В инертной атмосфере								
0	3.2	4.7	67.2	24.9	92.1	0	0	100.0
5	4.5	4.9	67.8	22.8	90.6	0	0	100.0
10	5.3	5.1	68.6	21.0	89.6	0	0	100.0
14	5.8	5.3	71.5	17.4	88.9	0	0	100.0
20	5.5	4.9	69.3	20.3	89.6	0	0	100.0
50	5.2	4.6	67.3	22.9	90.2	0	0	100.0
80	4.8	4.3	65.5	25.4	90.9	0	0	100.0
100	4.5	4.1	65.2	26.2	91.4	0	0	100.0
При подаче воздуха ($w=0.2 \text{ ч}^{-1}$)								
0	3.7	5.2	70.3	20.8	91.1	0	0	100.0
5	4.8	5.3	72.7	17.2	89.9	0	0	100.0
10	5.9	5.3	72.9	15.9	88.8	0	0	100.0
14	6.9	6.6	75.6	10.9	86.5	0	0	100.0
20	6.6	6.2	73.9	13.3	87.2	0	0	100.0
50	6.0	5.9	72.7	15.4	88.1	0	0	100.0
80	5.7	5.6	71.7	17.0	88.7	0	0	100.0
100	5.5	5.1	71.7	18.3	89.4	0	0	100.0

Таблица 4

Выход продуктов крекинга фракции, выкипающей выше 350 °С, в 0.2%-ных суспензиях композитов с различным соотношением нарынкольской глины и тайжузгенского цеолита

Содержание цеолита в композите, % мас.	Выход продуктов крекинга, мас. %							Итого
	газ	бензин	легкий газойль 185–340 °С	легкий газойль 340–350 °С	общее кол- во легкого газойля	тяжелый остаток	потери	
В инертной атмосфере								
0	1.9	0.8	0	0	0	97.3	0	100.0
5	2.1	0.8	0	0	0	97.1	0	100.0
10	2.2	0.8	0	0	0	97.0	0	100.0
14	2.6	0.8	0.6	0	0.6	96.0	0	100.0
20	2.3	0.8	0.4	0	0.4	96.5	0	100.0
50	2.1	0.8	0	0	0	97.1	0	100.0
80	2.0	0.8	0	0	0	97.2	0	100.0
100	1.8	0.7	0	0	0	97.5	0	100.0
При подаче воздуха (w=0.2 ч ⁻¹)								
0	2.4	0.8	1.5	1.1	2.6	94.2	0	100.0
5	2.8	0.8	2.1	1.8	3.9	92.5	0	100.0
10	3.1	0.9	2.8	1.8	4.6	91.4	0	100.0
14	3.7	1.1	5.6	2.4	8.0	87.2	0	100.0
20	3.2	1.0	5.6	2.2	7.8	88.0	0	100.0
50	2.9	0.9	5.4	2.1	7.5	88.7	0	100.0
80	2.7	0.9	5.2	2.1	7.3	89.1	0	100.0
100	2.1	0.8	4.8	2.0	6.8	90.3	0	100.0

При сопоставлении данных табл. 2 и 4 можно сделать вывод о количественном совпадении выходов легкого газойля за счет крекинга углеводородов с температурой кипения выше 350 °С. При этом из общего количества легкого газойля в продуктах крекинга исходного мазута (табл. 2) необходимо вычесть 25.3% мас. содержащегося остаточного легкого газойля, в результате чего получаются те же количественные выходы легкого газойля, что и приведенные в табл. 4.

Следовательно, высокомолекулярные углеводороды тяжелой фракции не крекируются до газообразных и углеводородов бензиновой фракции, а лишь в незначительной степени деструктируют с образованием среднестиллятной фракции. В результате окислительного каталитического крекинга как мазута, так и его тяжелого остатка выход легкого газойля увеличивается от 2 до 8 % мас., причем оптимальным является композит, содержащий 14% мас. активированного цеолита.

Согласно литературным данным ^{1–3}, интенсификация процесса при окислительном крекинге может быть обусловлена инициированием углеводородов кислородом или озоном за счет образования озонидов и пероксидных радикалов, в результате чего ускоряются протекающие в ходе крекинга радикально-цепные реакции.

Так как композиты из тайжузгенского цеолита и нарынкольской глины практически не активны в реакции крекинга мазута, содержащего парафиновые углеводороды, можно сделать вывод о том, что каталитические центры таких композитов не активиру-

ют стабильные молекулы алканов, в результате чего радикально-цепные процессы их деструкции не развиваются на поверхности этих систем.

Крекинг мазута на композитах из тайжузгенского цеолита и мангистауской глины. При замене в катализаторах нарынкольской глины на мангистаускую крекирующая активность композита, содержащего 14% мас. цеолита, при окислительном крекинге мазута увеличивается вдвое (табл. 5), в то время как при крекинге тяжелого остатка мазута в таких же условиях она возрастает в пять раз (табл. 6).

Таблица 5

Выход продуктов крекинга мазута в 0.2%-ных суспензиях композитов с различным соотношением мангистауской глины и тайжузгенского цеолита

Содержание цеолита в ком- позите мас. %	Выход продуктов крекинга, мас. %							Итого
	газ	бензин	легкий га- зойль 185– 340 °С	легкий га- зойль 185– 340 °С	общее кол- во легкого газойля	тяжелый остаток	потери	
В инертной атмосфере								
0	0.5	0.5	15.3	5.0	20.3	78.4	0.3	100.0
5	1.5	0.7	16.6	5.5	22.1	75.5	0.2	100.0
10	2.7	0.9	33.3	7.8	41.1	54.8	0.5	100.0
14	4.3	2.5	40.7	8.0	48.7	44.2	0.3	100.0
20	4.3	2.1	26.7	8.1	34.8	58.3	0.5	100.0
50	4.3	1.9	19.6	8.5	28.1	65.2	0.5	100.0
100	4.2	1.7	16.7	8.9	25.6	68.2	0.2	100.0
При подаче воздуха ($w=0.2 \text{ ч}^{-1}$)								
0	0.8	0.6	17.0	6.7	23.7	74.5	0.4	100.0
5	2.2	0.9	19.6	8.3	27.9	68.7	0.3	100.0
10	4.1	2.4	37.9	10.9	48.8	44.4	0.3	100.0
14	5.4	3.4	51.1	15.6	66.7	34.2	0.3	100.0
20	4.7	2.1	38.9	13.2	52.1	40.8	0.3	100.0
50	4.8	1.7	26.8	11.8	38.6	54.5	0.4	100.0
100	4.9	1.9	21.9	10.1	32.0	61.2	0	100.0

Таблица 6

Выход продуктов крекинга фракции, выкипающей выше 350 °С, в 0.2%-ных суспензиях композитов с различным соотношением мангистауской глины и тайжузгенского цеолита

Содержание цеолита в композите мас. %	Выход продуктов крекинга, мас. %							Итого
	газ	бензин	легкий га- зойль 185– 340 °С	легкий га- зойль 185– 340 °С.	общее кол- во легкого газойля	тяжелый остаток	потери	
В инертной атмосфере								
0	0.1	0	0	0	0	99.5	0.4	100.0
5	0.1	0	0	0	0	99.6	0.3	100.0
10	0.1	0.1	2.5	12.9	15.4	83.9	0.5	100.0
14	0.2	0.3	2.7	14.8	17.5	81.3	0.7	100.0
20	0.1	0.1	1.5	7.8	9.3	90.3	0.4	100.0
50	0.1	0.1	0.5	2.6	3.1	96.3	0.4	100.0
100	0.1	0.1	0	0	0	99.5	0.3	100.0
При подаче воздуха ($w=0.2 \text{ ч}^{-1}$)								
0	0.1	0	0	0	0	99.6	0.3	100.0
5	0.2	0	0	0	0	99.3	0.5	100.0
10	0.2	0.3	4.1	20.5	24.6	74.6	0.3	100.0
14	0.3	0.5	6.9	35.4	42.3	56.3	0.5	100.0
20	0.2	0.3	2.6	13.3	15.9	83.3	0.3	100.0
50	0.2	0.2	2.3	11.8	14.1	85.0	0.5	100.0
100	0.1	0.1	1.3	6.6	7.9	91.6	0.3	100.0

Из табл. 5 и 6 следует, что введение в реакционную зону воздуха не влияет на выходы газа и бензиновой фракции, в то время, как выход легкого газойля на катализаторе оптимального состава увеличивается при крекинге мазута и его фракции, выкипающей при температуре выше 350 °С, соответственно на 18 и 24.8 % мас.

Как отмечалось выше, инициирование высокомолекулярных углеводородов кислородом за счет образования пероксидных радикалов ускоряет радикально-цепные реакции их деструкции, протекающие в ходе окислительного крекинга мазута на поверхности активного катализатора. Вероятно, крекинг входящей в состав мазута фракции легкого газойля идет по другому механизму ввиду отсутствия аналогичного эффекта

по влиянию воздуха на образование газа и бензиновой фракции.

Зависимость крекирующих свойств композитов от химического состава нарынкольской и мангистауской глин.

Для установления причин различия в активностях катализаторов из природных компонентов при крекинге мазута, содержащего в основном парафиновые углеводороды, методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа определен химический состав активированного тайжузгенского цеолита, нарынкольской и мангистауской глин, а также композитных катализаторов на их основе (табл. 7 и 8).

Из сопоставления данных табл. 7 и 8 видно, что мангистауская глина содержит намного

Таблица 7

Химический состав нарынкольской глины, активированного цеолита и катализаторов с различным соотношением этих компонентов

Химический состав	нарынкольская глина	14%-ный цеолитсодержащий композит	20%-ный цеолитсодержащий композит	активированный тайжузгенский цеолит
CaO	20.45	19.79	15.14	1.94
SiO ₂	37.95	39.98	47.28	68.02
Al ₂ O ₃	8.49	9.97	11.51	14.28
MgO	6.10	6.27	4.61	1.41
Fe ₂ O ₃	4.07	3.77	4.01	1.76
K ₂ O	1.91	2.29	3.16	4.47
Na ₂ O	1.10	<0.50	0.55	1.08
TiO ₂	0.44	0.23	0.45	0.29
P ₂ O ₅	0.11	0.13	0.11	0.03
MnO	0.09	0.15	0.11	0.06
потери при прокаливании	19.47	17.43	13.52	7.04
La	0	0.20	0.20	0.24
Итого	100.45	100.21	100.65	100.62

Таблица 8

Химический состав мангистауской глины, активированного цеолита и катализаторов с различным соотношением этих компонентов

Химический состав	мангистауская глина	14%-ный цеолитсодержащий композит	20%-ный цеолитсодержащий композит	активированный тайжузгенский цеолит
CaO	51.36	46.69	40.01	1.94
SiO ₂	4.25	10.28	19.57	68.02
Al ₂ O ₃	0.56	1.54	3.45	14.28
MgO	1.95	1.70	1.57	1.41
Fe ₂ O ₃	0.28	0.31	0.6	1.76
K ₂ O	0.13	0.52	1.08	4.47
Na ₂ O	0.45	0.48	0.43	1.08
TiO ₂	0.01	0.01	0.08	0.29
P ₂ O ₅	0.04	0.04	0.06	0.03
MnO	0	0	0	0.06
потери при прокаливании	40.95	38.40	33.14	7.04
La	0	0.05	0.13	0.24
Итого	99.88	100.02	100.12	100.62

больше оксида кальция, чем нарынкольская глина, поэтому в структуре оптимального 14%-ного цеолитсодержащего катализатора содержится очень большое количество катионов кальция.

Присутствие незкранированных катионов и вследствие этого возникновение заряда решетки создает в порах цеолитов сильные электростатические поля. По оценке Демпси, напряженность поля вблизи катионов Ca^{2+} в местах II цеолитной структуры составляет более, чем 4 эВ/А°. О значительном влиянии этих полей свидетельствует тот факт, что цеолит NaY, модифицированный катионами кальция,

намного активнее при крекинге н-гексана, чем аморфный алюмосиликат.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что для деструкции стабильных молекул парафинов необходима их дополнительная активация за счет электростатического воздействия катионов кальция, входящих в цеолитный каркас композита оптимального состава. Различие в концентрации катионов кальция в составе катализаторов с нарынкольской и мангистауской глинами влияет на их крекирующие свойства и объясняет значительно более высокую каталитическую активность композита на основе кальцитной мангистауской глины.

Литература

1. Каримова А.Р., Давлетшин А.Р., Хамзин Ю.А., Имашева М.У. Исследование влияния цеолитных катализаторов структуры ZSM+5 и FAU на качественный выход целевых продуктов при переработке прямогонных бензинов // Баш. хим. ж.— 2018.— Т.25, №4.— С.110-115.
2. Хайрутдинов О.И., Сидоров Г.М., Исламгулова Н.З. Исследование возможности расширения ресурсов сырья каталитического крекинга за счет вовлечения в процесс остаточных фракций тяжелых газовых конденсатов // Баш. хим. ж.— 2019.— Т.26, №2.— С.80-85.
3. Тараканов Г.В., Нурахмедова А.Ф., Попадин Н.В. О выборе рациональной технологии глубокой переработки газоконденсатного мазута // Вестник Астраханского государственного технического университета.— 2010.— №1(49).— С.37-42.

References

1. Karimova A.R., Davletshin A.R., Khamzin Yu.A., Imasheva M.U. *Issledovaniye vliyaniya tseolitnykh katalizatorov struktury ZSM+5 i FAU na kachestvennyy vykhod tselevykh produktov pri pererabotke pryamogonnykh benzinov* [Study of the effect of zeolite catalysts of the ZSM + 5 and FAU structure on the quality yield of target products in the processing of straight-run gasolines]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2018, vol.25, no.4, pp.110-115.
2. Khayrutdinov O.I., Sidorov G.M., Islamgulova N.Z. *Issledovaniye vozmozhnosti rasshireniya resursov syr'ya kataliticheskogo krekinga za schet vovlecheniya v protsess ostatochnykh fraktsiy tyazhelykh gazovykh kondensatov* [Investigation of the possibility of expanding the resources of catalytic cracking feedstock by involving residual fractions of heavy gas condensates in the process]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2019, vol.26, no.2, pp.80-85.
3. Tarakanov G.V., Nurakhmedova A.F., Popadin N.V. *O vybore ratsional'noy tekhnologii glubokoy pererabotki gazokondensatnogo mazuta* [On the selection of rational technology for the deep processing of gas condensate fuel oil]. *Vestnik Astrahanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of the Astrakhan State Technical University], 2010, no.1(49), pp.37-42.

Ф. Ш. Керимли (к.х.н., доц.), С. Э. Мамедов (д.х.н., проф.)

СЕЛЕКТИВНОЕ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЕНТАСИЛАХ

Бакинский государственный университет, кафедра физической и коллоидной химии
AZ1148, Азербайджан, г. Баку, ул. З. Халилова, 23; тел. (99412)5381049,
e-mail: fuadkarimli@bsu.edu.az, sabitmamedov51@mail.ru

F. Sh. Kerimli, S. E. Mamedov

SELECTIVE DISPROPORTIONATION OF TOLUENE OVER MODIFIED PENTASILS

Baku State University
23, Z. Khalilova Str., AZ1148, Baku, Azerbaijan Republic; ph. (99412)5381049,
e-mail: fuadkarimli@bsu.edu.az, sabitmamedov51@mail.ru

В интервале температур 500–550 °С на проточной установке в реакторе идеального вытеснения при атмосферном давлении изучено влияние концентрации модификаторов (P, La, Yb, Ho) на текстурные, кислотные и каталитические свойства пентасила в реакции диспропорционирования толуола. Установлено, что селективность катализатора по *n*-ксилолу (ПС) существенно зависит от способа модифицирования цеолита. Катионные формы цеолита ЦВМ проявляют более высокую селективность по сумме бензол+ксилолы, чем H-форма цеолита. Введения катионов в состав цеолита ЦВМ уменьшает количество сильных кислотных центров и тем самым снижает его диспропорционирующую активность. При введении катионов редкоземельных элементов в состав ЦВМ происходит незначительное возрастание селективности по *n*-ксилолу (с 25.2 до 28.3 %). Это связано с тем, что при ионном обмене мало изменяются удельная поверхность и объем пор цеолита. Показано, что, при модифицировании H-пентасила методом пропитки фосфором и металлами происходит уменьшение концентрации сильных протонных центров, образование новых более сильных апротонных центров и уменьшение объема пор цеолита, что приводит к увеличению стерических препятствий для диффузии *o*- и *m*-ксилолов и повышению *para*-селективности катализатора. Показана возможность получения *n*-ксилола с высокой селективностью (59.2–78.2 %) путем диспропорционирования толуола на оптимальном катализаторе 10.0% La 3.0% P/H-пентасил при конверсиях толуола, равных 16.1–21.5 %.

Ключевые слова: бензол и ксилолы; диспропорционирование; модифицирование; H-пентасил; P, La, Yb, Ho, толуол.

The effect of the concentration of modifiers (P, La, Yb, Ho) on the textural, acid, and catalytic properties of pentasil in toluene disproportionation reaction was studied on ideal displacement reactor with a flow-through installation at atmospheric pressure and temperature range of 500–550 °C. It has been found that the *p*-xylene (PS) selectivity of the catalyst significantly depends on the method of modifying the zeolite. The cationic forms of zeolite HЦВМ exhibit higher total (benzene+xylenes) selectivity than the H-form of zeolite. The incorporation of cations into the composition of zeolite HЦВМ decreases the number of strong acid sites and thereby reduces its disproportionate activity. The incorporation of rare-earth cations into the composition of HЦВМ leads to a slight increase in *p*-xylene selectivity (from 25.2 to 28.3%). This is due to the fact that upon ion exchange the specific surface and pore volume of the zeolite change insignificantly. It has been shown that when H-pentasil is modified by impregnation with phosphorus and metals, the concentration of strong proton centers decreases, new stronger aprotic centers form, and the pore volume of the zeolite decreases, which leads to an increase in steric hindrances on diffusion of *o*- and *m*-xylenes and an increase in *para*-catalyst selectivity. The possibility of *p*-xylene obtaining with high selectivity (59.2–78.2%) by disproportionation of toluene on an optimal catalyst of 10.0% La 3.0% P / H-pentasil with toluene conversions of 16.1–21.5 % was shown.

Key words: benzene and xylenes; disproportionation; H-pentasil; modifiers; P, La, Yb, Ho; toluene.

Дата поступления 29.04.20

Бензол и ксилолы являются важными мономерами в основном органическом синтезе^{1,2}. Среди ксилолов наиболее ценным изомером является *n*-ксилол — исходное вещество для производства терефталевой кислоты, которую используют для синтеза полимеров.

Основным источником бензола и ксилолов является каталитический риформинг бензиновых фракций. Повышенный спрос на бензол и ксилолы и преобладание в продуктах каталитического риформинга толуола стимулирует разработку процесса диспропорционирования последнего. В этой реакции хорошей эффективностью обладают цеолитные катализаторы. Для повышения стабильности катализаторов на основе цеолитов типа морденита и Y вводят переходные металлы, препятствующие коксообразованию^{1,2}. Однако широкопористые цеолиты типа морденита и фожазита не проявляют молекулярно-ситовые свойства по отношению к изомерам ксилолов. Поэтому на модифицированных морденитах и фожазитах содержание *n*-ксилола в смеси ксилолов близко к термодинамически равновесному и составляет 24.0–26.0 %. В последние годы для диспропорционирования толуола стали использовать пентасилы^{3–5} — аналоги цеолитов типа ZSM-5. Особенностью пентасилов является их способность длительное время сохранять каталитическую активность, что обусловлено невозможностью образования в узких каналах высококремнеземных цеолитов высших конденсированных ароматических углеводородов, являющихся источником кокса^{6–8}. В работах^{9–12} показано что, селективность образования *n*-ксилола повышается при модифицировании цеолитов различными модификаторами.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния концентрации модификаторов (P, La, Yb, Ho) на физико-химические и каталитические свойства H-пентасила в реакции диспропорционирования толуола.

Материалы и методы исследования

Для исследования использовали высококремнеземный цеолит типа пентасила с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=33$, который путем ионного обмена переводили в NH_4 -форму по методике, описанной ранее¹². H-форму цеолита получали термическим разложением NH_4 -формы при 500 °C в течение 4 ч. Модифицирование пентасила модификаторами (La, Yb, Ho) проводили методами ионного обмена и пропитки^{11,12}. Фосфор наносили на цеолит путем пропитки с использованием водного ра-

створа гидрофосфата аммония¹¹. Образцы Me-P-H-пентасил получали методом пропитки P-H-пентасила водными растворами нитратов редкоземельных элементов. Содержание фосфора и металлов в катализаторе составляло 3.0 и 1.0–10.0 % мас. соответственно. Образцы сушили на воздухе в течение 16 ч, затем 4 ч в сушильном шкафу при 110 °C и, наконец, прокачивали 4 ч в муфельной печи при 550 °C. Исследование пористой структуры образцов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на установке ASAP-2000 фирмы Micromeritics¹³.

Кислотные свойства модифицированных цеолитов исследовали на термодесорбционной установке по адсорбции аммиака в потоке газоносителя гелия в интервале 50–650 °C со скоростью линейного нагрева 10 °C/мин по методике⁹. Концентрации кислотных центров (мкмоль/г катализатора) в исследуемых образцах определяли по количеству аммиака, содержащегося в десорбционных пиках⁹. Опыты проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора объемом 4 см³ в реакторе идеального вытеснения при атмосферном давлении в присутствии водорода в интервале температур 250–400 °C, объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹ при мольном отношении $\text{C}_7\text{H}_8:\text{H}_2$, равном 3:1. Анализ продуктов реакции осуществляли с помощью хроматографии^{11,13}.

Результаты и их обсуждение

H-форма пентасила обладает достаточно высокой активностью в реакции диспропорционирования толуола. При температуре реакции 450 °C конверсия толуола составляет 31.5%, селективность по бензолу и ксилолам — 47.9 и 45.2 % соответственно. Увеличение температуры до 550 °C приводит к росту селективности по бензолу и ее снижению по ксилолам.

Однако при этом происходит увеличение содержания в продуктах реакции триметилбензолов (ТМБ). Селективность по ТМБ возрастает с 6.9 до 11.3 %, что свидетельствует о существенном протекании трансалкилирования продуктов реакции (табл. 1). В интервале температур 450–550 °C на H-пентасиле селективность по *n*-ксилолу (ПХ) близка к равновесному значению.

Из табл.1 видно, что катионные формы цеолитов типа ЦВМ проявляют более высокую селективность по сумме бензол+ксилолы, чем H-форма цеолита. Это связано с тем, что в результате модифицирования ЦВМ катионами

Диспропорционирование толуола на модифицированных пентасилах

Катализаторы	Т, °С	Конверсия толуола, %	Селективность по продуктам %			ПС, %
			Бензол	Ксилол	ТМБ	
Н-ЦВМ	450	31.5	47.9	45.2	6.9	25.2
	500	40.5	48.2	42.2	9.1	24.4
	550	49.4	50.4	38.3	11.3	24.1
0.73 La ЦВМ	450	22.7	49.1	46.9	4.0	28.3
	500	36.2	51.4	43.7	4.9	26.7
	550	43.6	52.7	40.8	6.5	25.8
0.68 Yb- ЦВМ	500	38.8	53.0	41.4	5.6	25.7
	550	46.2	53.4	39.5	7.1	25.2
0.73 Ho- ЦВМ	500	39.3	53.2	41.0	5.8	25.1
	550	46.8	53.6	39.0	7.4	24.6

происходит существенное снижение концентрации сильных кислотных центров (табл. 2), что способствует снижению селективности по ТМБ. На катионных формах селективность образования ТМБ снижается с 6.9–11.3 % до 4.0–7.4 %.

Введение многозарядных катионов в состав пентасила методом ионного обмена уменьшает количество сильных кислотных центров, и тем самым снижает его диспропорционирующую активность (табл.2).

Таблица 2

Кислотные характеристики модифицированных катализаторов по ТПД аммиака

Образец	Т _{max} , °С		Концентрация кислотных центров, мкмоль·г ⁻¹	
	Форма I	Форма II	Форма I	Форма II
0.85 Н-ПС*	198	418	628	542
0.71 La- ПС	185	377	430	339
0.73 Ho- ПС	186	382	437	342
0.68 Yb- ПС	184	374	429	335

Н-ПС* – Н-пентасил

Видно что, в результате ионного обмена происходит уменьшение концентрации средних и сильных кислотных центров. Наиболее существенно уменьшается концентрация сильных кислотных центров (с 542 до 327–342 мкмоль·г⁻¹). Однако при ионном обмене мало изменяются удельная поверхность и объем пор цеолита. Из табл. 3 видно, что удельная поверхность и объем пор катионных форм цеолитов уменьшается всего с 266.3 до 257.7 м²/г и 0.226–0.213 см³/г соответственно.

Поэтому при модифицировании Н-пентасила методом ионного обмена многозарядными катионами ПС возрастает незначительно. Из табл.1 видно что, ПС на катионных формах цеолита по сравнению с Н формой цеолита заметно различается при температуре 450 °С. Например, при температуре 450 °С на La-форме цеолита ПС составляет 28.5%.

Таблица 3

Текстурные характеристики катализаторов

Катализатор	S _{bet} (м ² /г)	V _{por} (см ³ /г)
0.85 Н-ПС	266.3	0.226
0.73 La- ПС	258.8	0.213
0.68 Yb- ПС	257.7	0.217
0.73 Ho- ПС	259.1	0.223
3% Р-НПС	222.6	0.177
10% La-НПС	213.5	0.157
6% La-3% Р-НПС	216.3	0.161
10% La-3% Р-НПС	211.2	0.152

Изменение размеров каналов структуры цеолита, адсорбционно-десорбционных и диффузных характеристик катализаторов можно достичь методом пропитки. С этой целью было изучено влияние модифицирования Н-пентасила фосфором и металлами (La, Yb, Ho) на его каталитические свойства в диспропорционировании толуола. Из табл.4 видно, что модифицирование Н-пентасила фосфором в количестве 3.0% мас. заметно снижает конверсию толуола, но существенно повышает селективность по *n*-ксилолу. Например, при температуре 500 °С модифицирование Н-пентасила фосфором снижает конверсию толуола с 40.5 до 28.4 % и повышает ПС с 24.4 до 38.1 %. Более существенное повышение ПС достигается при увеличении содержания металлов в фосфорсодержащих пентасилах. Видно что, с увеличением содержания лантана до 10.0% мас. в Н-пентасиле существенно возрастает ПС. Так, например, при температуре 500 °С увеличение содержание лантана с 3.0 до 10.0 % мас. приводит к повышению ПС с 50.4 до 70.3 %. При повышении температуры до 550 °С происходит снижение ПС до 56.2% мас.

Однако при модифицировании Н-пентасила как фосфором, так и металлами, заметно снижается конверсия толуола. Дополнительное модифицирование Р-содержащего пентасила металлами (La, Yb, Ho) способствует резкому возрастанию ПС. Так, в присутствии Р-содержащего пентасила, модифицированного 10.0% мас.

Влияние концентрации модификаторов на каталитические свойства Н-пентасила в реакции диспропорционирования толуола

Катализатор	Т, °С	Конверсия толуола, % мас.	Селективность, %		Содержание <i>p</i> -ксилола в смеси ксилолов, %
			Бензол	Ксилолы	
3% Р- НПС	500	28.4	51.5	47.5	38.1
	550	37.6	53.4	44.6	32.3
3% La-НПС	500	24.7	51.2	47.8	41.3
	550	34.2	52.2	45.8	34.1
6% La-НПС	500	15.9	50.6	48.9	50.4
	550	24.2	51.2	47.8	40.1
10% La-НПС	500	9.6	50.3	49.4	70.3
	550	14.8	50.9	48.5	56.2
6% La-3% Р- НПС	500	14.1	50.8	48.6	71.3
	550	21.5	51.1	48.0	59.2
10% La-3% Р- НПС	500	8.5	50.4	49.4	92.4
	550	16.1	50.7	48.6	78.2
6% Yb-3% Р-НПС	500	17.6	50.9	48.2	68.6
	550	27.4	51.6	47.3	57.8
10% Yb-3% Р-НПС	500	10.3	50.4	49.0	83.1
	550	19.4	51.1	47.9	64.7
6% Ho-3% Р-НПС	500	16.2	50.9	48.3	66.5
	550	25.7	51.3	47.8	54.3
10% Ho-3% Р- НПС	500	9.1	50.4	49.2	88.2
	550	18.2	51.9	48.1	69.1

Таблица 5

Распределение числа кислотных центров (мкмоль·г⁻¹) по величинам энергии активации (Е, кДж/моль) для цеолитов, модифицированных различными модификаторами

Образец	Е<95 кДж/моль	95≤Е<130 кДж/моль	Е>130 кДж/моль	Высокотемпературное плечо (>170 °С)	130<Е<(160–175), кДж/моль
НЦВМ	618	216.4	328.1	-	-
3% Р-НЦВМ	242.6	280.6	108.4	33.8	74.6
6 % La -НУС	294.5	286.4	95.4	31.2	94.2
10% La -НУС	252.8	278.2	63.4	38.5	98.8
6% La-3% Р-НПС	252.7	278.6	59.6	62.5	119.5
10% La-3%Р-НПС	242.5	257.5	48.8	74.5	125.2

La, при 500 °С селективность по *n*-ксилолу достигает 92.4%. Однако такая высокая ПС достигается при низкой конверсии толуола (8.5%). При увеличении конверсии толуола до 16.1% мас. происходит снижение *para*-селективности (78.2%) катализатора. Высокую *para*-селективность (83.1–88.2 %) при температуре реакции 500 °С проявляют также катализаторы, модифицированные 10.0% мас. Но и 3% мас. Р. Однако Н-пентасилы, модифицированные Yb и Ho, проявляют несколько низкую *para*-селективность, чем образцы, модифицированные La.

Следует отметить, что образцы, модифицированные 3.0% мас. Р и 6.0–10.0 % мас. La при конверсиях толуола, равных 16.1–21.5 %, проявляют достаточно высокую ПС (59.2–78.2 %). Следовательно, Н-пентасилы, модифицированные методом пропитки Р и РЗЭ-металлами, проявляют высокую ПС в диспропорционировании толуола.

Увеличение ПС катализаторов на основе пентасилов, модифицированных РЗЭ-металлами и Р, связано с уменьшением эффективного

диаметра каналов цеолита и снижением концентрации сильных Бренstedовских кислотных центров. Действительно, при модифицировании Н-пентасила модификаторами происходит существенное уменьшение концентрации сильных протонных кислотных центров (табл. 5). Видно, что при этом происходит перераспределение кислотных центров: уменьшается концентрация сильных протонных центров и происходит образование новых, более сильных апротонных центров. Наибольшая концентрация сильных апротонных центров наблюдается на образцах, содержащих 3.0% мас. Р и 10.0% мас. металлов.

При модифицировании Н-пентасила методом пропитки Р и металлами наблюдается изменение его удельной поверхности и объема пор (табл. 3). Модифицирование Н-пентасила Р в количестве 3.0% мас. приводит к снижению его удельной поверхности с 266.3 до 222.6 м²/г и объема пор с 0.226 до 0.177 см³/г. При увеличении концентрации La до 10.0% мас. наблюдается более существенное снижение

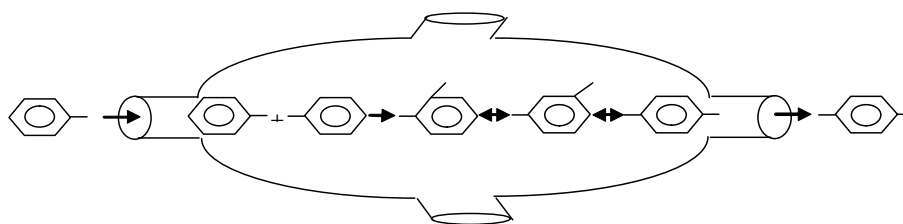


Схема. Механизм протекания реакции диспропорционирования толуола в каналах цеолита типа пентасила.

удельной поверхности (до $213.5 \text{ м}^2/\text{г}$) и объема пор (до $0.157 \text{ см}^3/\text{г}$) цеолита. Совместное модифицирование Н-пентасила Р и La приводит к дальнейшему снижению удельной поверхности и объема пор. Так, на образце пентасила, содержащего 3.0% мас./ Р и 10.0% мас. La, удельная поверхность снижается до $211.2 \text{ м}^2/\text{г}$, а объем пор до $0.152 \text{ см}^3/\text{г}$.

Полученные данные свидетельствуют о том, что с уменьшением объема пор цеолита происходит возрастание пара- селективности. Известно ^{7,10,15}, что модифицированные пентасилы обладают селективностью по отношению к размерам реагирующих молекул ^{10,15–17}, обусловленной размером пор, через которые могут проходить молекулы лишь определенных размеров и формы. Это касается как исходных веществ, так и продуктов реакции. Например, вследствие стерических ограничений *p*-ксилол образуется легче, чем более объемные *o*- и *m*-изомеры. Последние оказываются «запертыми» в порах цеолита (схема).

Поэтому молекулы *m*- и *o*-ксилолов, которые будут дольше находиться в порах цеолита, будут подвергаться дальнейшей изомеризации. Высокая ПС модифицированных пентасилов и проявление ими молекулярноситовых свойств указывает на диффузионный характер превращений и на протекание реакции в каналах цеолита. Очевидно, активные центры диспропорционирования локализованы в каналах цеолитов.

Таким образом, при модифицировании Н-пентасилов, наряду с заметным снижением доли сильных бренstedовских кислотных центров и образованием новых сильных льюсовских кислотных центров изменяется также геометрия адсорбционного пространства пентасила, т.е., увеличиваются стерические препятствия для диффузии *o*- и *m*-ксилолов. Уменьшение доли сильных протонных центров и увеличение доли сильных апротонных центров, т.е., уменьшение соотношения В/Л-центров, приводит к замедлению реакции изомеризации первичного продукта *p*-ксилола в *o*- и *m*-изомеры.

Литература

1. Kaeding W.W., Barile G.C., Wu M.M. Mobil Zeolite Catalysts for Monomers // *Catal. Rev. Sci. Eng.*— 1984.— V.26.— Pp.597-612.
2. Abdal Kareem M.A., Shri C., Mishra I.M. Disproportionation of toluene to produce benzene and a review, *p*-xylene. // *J. Scien. Ind. Res.*— 2001.— V.60(04).— Pp.319-327.
3. Meshram N.R., Hegde S.G., Kulkarn S.B. Active sites on ZSM-5 zeolites for toluene disproportionation // *J. Zeolites.*— 1986.— V.6.— Pp.434-438.
4. Tsaia T., Liub S., Wangc I. Disproportionation and transalkylation of alkylbenzenes over zeolite catalysts // *Appl. Catal. A.*— 1999.— V.181, pp.355-398.
5. Al-Khattaf S.S., Ali S.A., Osman M.S., Aitani A.M. Influence of toluene-tetramethyl-benzene transalkylation on heavy aromatics conversion to xylenes // *Ind. Eng. Chem.*— 2015.— V.21, pp.1077.
6. Nai Y. Chen. Personal perspective of the development of para selective ZSM-5 catalysts // *Ind. Chem. Res.*— 2001.— V.40, pp.4157-4161.
7. Li Y., Wang H., Dong M., Li J., Qin Z., Wang J., Fan W. Effect of zeolite pore structure on the diffusion and catalytic behaviors in the

References

1. Kaeding W.W., Barile G.C., Wu M.M. [Mobil Zeolite Catalysts for Monomers]. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1984, vol.26, pp.597-612. doi.org/10.1080/01614948408064727.
2. Abdal Kareem M.A., Shri C., Mishra I.M. [Disproportionation of toluene to produce benzene and a review, *p*-xylene]. *J. Scien. Ind. Res.*, 2001, vol.60(04), pp.319-327.
3. Meshram N.R., Hegde S.G., Kulkarn S.B. [Active sites on ZSM-5 zeolites for toluene disproportionation]. *J. Zeolites*, 1986, vol.6, pp.434-438. doi.org/10.1016/0144-2449(86)90026-6.
4. Tsaia T., Liub S., Wangc I. [Disproportionation and transalkylation of alkylbenzenes over zeolite catalysts]. *Appl. Catal. A*, 1999, vol.181, pp.355-398. doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00396-2.
5. Al-Khattaf S.S., Ali S.A., Osman M.S., Aitani A.M. [Influence of toluene-tetramethyl-benzene transalkylation on heavy aromatics conversion to xylenes]. *Ind. Eng. Chem.*, 2015, vol.21, pp.1077. doi.org/10.1016/j.jiec.2014.05.018.
6. Nai Y. Chen. [Personal perspective of the development of para selective ZSM-5 catalysts]. *Ind. Chem. Res.*, 2001, vol.40, pp.4157-4161. doi.org/10.1021/ie000870p
7. Li Y., Wang H., Dong M., Li J., Qin Z., Wang J., Fan W. [Effect of zeolite pore structure on the

transalkylation of toluene with 1,2,4-trimethylbenzene // *RSC Advances*.— 2015.— V.5, pp.66301-66310.

8. Francesca B., Wegard S., Katia B., Marina K., Silvia B., Pablo B., Karl P.L., Stian S., Unni O. Conversion of methanol over 10-ring zeolites with differing volumes at channel intersections: comparison of TNU-9, IM-5, ZSM-11 and ZSM-5 // *Phys. Chem. Chem. Phys.*— 2011.— V.13, pp.2539-2554.
9. Герзелиев И.М., Иванова И.И., Князева Е.Е., Пономарева О.А., Хаджиев С.Н., Шкуропатов А.В. Синтез и каталитические свойства цеолитов со структурой MWW в процессах нефтехимии. // *Нефтехимия*.— 2017.— Т.5, №6.— С.769-772.
10. Corma A., Chica A., Guil J.M., Llopis F.J., Mabilon G., Perdigon-Melon J.A., Valencia S. Determination of the pore topology of zeolite IM-5 by means of catalytic test reactions and hydrocarbon adsorption measurements // *J. Catalysis*.— 2000.— V.189.— Pp.382-394.
11. Akhmedov E.I., Aliev I.A., Azmamedova Kh.M., Kerimli F.Sh., Mamedov S.E. Influence of lanthanum concentration on acid and catalytic properties of H-pentasil in the μ -xylene isomerization reaction // *Russ. J. Appl. Chem.*— 2009.— V.82.— Pp.918-919.
12. Mammadov S.E., Akhmedov E.I., Ismailova S.B., Shamilov N.T. Effect of phosphorus content on the physicochemical and catalytic properties of pentasils in the ethylbenzene disproportionation reaction // *Petroleum chemistry*.— 2009.— V.49.— Pp.133-135.
13. Керимли Ф.Ш., Магерамов А.М., Мамедов С.Э. Влияние природы и концентрации редкоземельных элементов на физико-химические и каталитические свойства Н-пентасила в реакции диспропорционирования этилбензола // *Журнал химических проблем*.— 2017.— №4.— С.425-430.
14. Luqman A.A., Abdullah M.A., Sulaiman S.A. Experimental and kinetic studies of ethyltoluenes production via different alkylation reactions // *Chem. Eng. Res. and Design*.— 2015.— V.95.— Pp.34-46.
15. Janardhan H.L., Shannbhag G.V., Halgeri A.B. Shape-selective catalysis by phosphate modified ZSM-5: Generation of new acid sites with pore narrowing // *Appl. Catal. A*.— 2014.— V.471.— Pp.12-18.
16. Corma A., Costa-Vaya V., Diaz-Cabanas M., Llopis F. Influence of pore-volume topology of zeolite ITQ-7 in alkylation and isomerization of aromatic compounds // *J. Catal.*— 2002.— V.207, №1.— Pp.46-56.
17. Hui T., Jun W., Xiaoqian R., Demin C. Disproportionation of toluene by modified ZSM-5 zeolite catalysts with high shape-selectivity prepared using chemical liquid deposition with tetraethyl orthosilicate // *Chin. J. Chem. Eng.*— 2011.— V.19.— Pp.292-298.
8. Francesca B., Wegard S., Katia B., Marina K., Silvia B., Pablo B., Karl P. L., Stian S., Unni O. [Conversion of methanol over 10-ring zeolites with differing volumes at channel intersections: comparison of TNU-9, IM-5, ZSM-11 and ZSM-5]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, vol.13, pp.2539-2554. doi.org/10.1039/C0CP01982H.
9. Qerzeliyev I.M., Ivanova I.I., Knyazeva E.E., Ponomaryova O.A., Khadjiyev S.N., Shkuropatov A.V. *Sintez i kataliticheskie svoystva tseolitov so strukturoy MWW v protsessakh neftekhimii* [Synthesis and catalytic properties of zeolites with MWW structure in petrochemical processes]. *Neftechimiya* [Petroleum chemistry], 2017, vol.5, no.6, pp.769-772.
10. Corma A., Chica A., Guil J.M., Llopis F.J., Mabilon G., Perdigon-Melon J.A., Valencia S. [Determination of the pore topology of zeolite IM-5 by means of catalytic test reactions and hydrocarbon adsorption measurements]. *J. Catalysis*, 2000, vol.189, pp.382-394. doi.org/10.1006/jcat.1999.2718.
11. Akhmedov E.I., Aliev I.A., Azmamedova Kh.M., Kerimli F.Sh., Mamedov S.E. [Influence of lanthanum concentration on acid and catalytic properties of H-pentasil in the μ -xylene isomerization reaction]. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2009, vol.82, pp.918-919. doi.org/10.1134/S1070427209050334.
12. Mammadov S.E., Akhmedov E.I., Ismailova S.B., Shamilov N.T. [Effect of phosphorus content on the physicochemical and catalytic properties of pentasils in the ethylbenzene disproportionation reaction]. *Petroleum chemistry*, 2009, vol.49, pp.133-135. doi.org/10.1134/s0965544109020054.
13. Karimli F.Sh., Maharramov A.M., Mamedov S.E. [Effect of the nature and concentration of rare-earth elements on physical-chemical and catalytic properties of H-pentasye in ethylbenzene disproportionation reaction]. *J. Chemical Problems*, 2017, no.4, pp.425-430.
14. Luqman A.A., Abdullah M.A., Sulaiman S.A. [Experimental and kinetic studies of ethyltoluenes production via different alkylation reactions]. *Chem. Eng. Res. and Design*, 2015, vol.95, pp.34-46. doi.org/10.1016/j.cherd.2015.01.001.
15. Janardhan H.L., Shannbhag G.V., Halgeri A.B. [Shape-selective catalysis by phosphate modified ZSM-5: Generation of new acid sites with pore narrowing]. *Appl. Catal. A*, 2014, vol.471, pp.12-18. doi.org/10.1016/j.apcata.2013.11.029.
16. Corma A., Costa-Vaya V., Diaz-Cabanas M., Llopis F. [Influence of pore-volume topology of zeolite ITQ-7 in alkylation and isomerization of aromatic compounds]. *J. Catal.*, 2002, vol.207, no.1, pp.46-56. doi.org/10.1006/jcat.2002.3507.
17. Hui T., Jun W., Xiaoqian R., Demin C. [Disproportionation of toluene by modified ZSM-5 zeolite catalysts with high shape-selectivity prepared using chemical liquid deposition with tetraethyl orthosilicate]. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2011, vol.19, pp.292-298. doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60168-7.

Т. Х. Рахимов (нач. отд.)¹, К. Г. Абдулминев (д.т.н., проф.)², А. Р. Набиева (к.т.н., доц.)²

ВАРИАНТЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

¹ Научно-исследовательский институт нефти и газа «Петон»,
отдел моделирования технологических процессов

450078, г. Уфа, пр. Салавата Юлаева, 60/1; тел. (347)2868709, e-mail: rahimov_sal@mail.ru

² Уфимский государственный нефтяной технический университет, кафедра технологии нефти и газа
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел. (347)2420837, e-mail: alben90@mail.ru

T. Kh. Rakhimov¹, K. G. Abdulminev², A. R. Nabieva²

OPTIONS FOR SULFUR COMPOUNDS EXTRACTON FROM HYDROCARBON FEED

¹ Technological Engineering Holding PETON

58, Prospect S. Yulaeva Str., 450071, Ufa, Russia; ph. (347)2868709, e-mail: rahimov_sal@mail.ru

² Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia, ph. (347)2420837, e-mail: alben90@mail.ru

Рассмотрены способы совершенствования стабилизации углеводородного сырья с последующим концентрированием и выделением из него сернистых соединений для дальнейшего производства на их основе товарной продукции. Проведен анализ исходного сырья, потенциального содержания в нем исходных компонентов и возможных вариантов рациональной его переработки. С помощью компьютерного моделирования просчитаны различные варианты концентрирования серосодержащих соединений в углеводородных фракциях и дана им технико-экономическая оценка. Предложенные варианты позволяют решать задачи максимального извлечения меркаптанов из углеводородного сырья позволяют повысить конкурентоспособность сернистых соединений, как на внутреннем, так и на зарубежном рынках, а также снижения количества вредных выбросов в атмосферу.

Ключевые слова: абсорбция; газовый конденсат; концентрирование; меркаптаны; нефть; одоранты; ректификация; стабилизация; углеводородная фракция.

При переработке углеводородного сырья, такого как природный газ, газовый конденсат и нефть, получают большой ассортимент продуктов, который должен соответствовать требованиям ГОСТ, в том числе по содержанию сернистых соединений. В связи с этим появляется необходимость очищать сырье от соедине-

Different improving methods of hydrocarbon feed stabilization with following concentration and extraction of sulfur compounds for further production of commercial products on their basis reviewed. The analysis of the feedstock, potential content of initial components and possible rational processing options performed. Using computer modeling different options of sulfur compounds concentration in hydrocarbon fractions were calculated and technical and economical evaluation was given for them. The proposed options allow to solve problems of maximum mercaptan extraction from hydrocarbon feed, allow to increase the competitiveness of sulfur compounds in domestic and foreign markets, and also decrease the amount of harmful emissions into the atmosphere.

Key words: absorption; concentration; gas condensate; hydrocarbon fraction; mercaptans; odorants; oil; rectification; stabilization.

ний серы и ее производных. Серосодержащие соединения в газообразном сырье и легкой части газового конденсата и нефти представлены сероводородом, меркаптанами, сульфидами и дисульфидами. В большинстве случаев серосодержащие соединения нефти не находят квалифицированного применения и подвергаются утилизации, превращаясь в элементарную серу. Чаще всего смесь серосодержащих соеди-

Дата поступления 30.04.20

нений и углеводородов сжигают на факелах, сбрасывая продукты сгорания в атмосферу, что наносит вред окружающей среде.

Стабилизация углеводородного сырья и концентрирование серосодержащих соединений в узких углеводородных фракциях дает возможность получать помимо целевых продуктов (товарный газ, сжиженные углеводородные газы (СУГ) и др.) индивидуальные меркаптаны – ценное сырье для нефтехимии. Выбор оптимальных вариантов извлечения сернистых соединений из углеводородного сырья позволяет повысить конкурентоспособных сернистых соединений как на внутреннем, так и на зарубежном рынках.

Материалы и методы

Содержание в нестабильном газоконденсате и нефти тех или других компонентов сернистых соединений в первую очередь зависит от месторождения. Немаловажную роль также играет способ первичной стабилизации углеводородного сырья в промыслах. Содержание легкой, наиболее агрессивной части меркаптанов, например, в случае стабилизации нефти и конденсатов на промыслах в режиме депропаннизации существенно выше, чем в режиме дебутанизации¹. В статье приведены результаты исследований вариантов извлечения сернистых соединений на нефте- и газоперерабатывающих заводах на примере нестабильного газового конденсата Оренбургского нефтегазоконденсатного месторождения и Оренбургской нефти в соотношении 30:70. Компонентный состав смеси нестабильного конденсата с нефтью представлен в табл. 1.

Анализ состава сырья проводили согласно ГОСТ Р 50802-95 и ГОСТ Р 53367-2009 с помощью хроматографа с пламенно-ионизационным и пламенно-фотометрическим детекторами^{2, 3}.

Результаты и их обсуждение

Одним из эффективных вариантов выделения серосодержащих соединений из углеводородного сырья является их предварительное концентрирование с последующим выделением отдельных составляющих^{4, 5}. Нами предложен метод концентрирования меркаптанов в процессе стабилизации нестабильного газоконденсата в смеси с нефтью с целью извлечения не только легких меркаптанов и сероводорода, но и тяжелых меркаптанов. Метод предполагает использование двухступенчатой ректифика-

ции в двух последовательно работающих ректификационных колоннах. Первая ректификационная колонна применяется для стабилизации сырья при одновременном удалении с верха колонны вместе со смесью легких углеводородов сероводорода и метилмеркаптана.

Таблица 1

Состав смеси нестабильного конденсата с нефтью

Наименование компонентов	Смесь нестабильного конденсата с нефтью, % мас.
Метан	0.264
Этан	0.384
Пропан	1.250
Изобутан	0.896
n-Бутан	2.387
Изопентан	2.534
n-пентан	3.022
Гексан и выше	86.975
Метанол	0.012
Сероводород	1.128
Диоксид углерода	0.0703
Сероокись углерода	0.0034
Сероуглерод	0.0004
Метилмеркаптан	0.092
Этилмеркаптан	0.175
Изопропилмеркаптан	0.239
n-Пропилмеркаптан	0.067
2-метил-2-пропилмеркаптан	0.020
2-метил-1-пропилмеркаптан	0.007
1-метил-1-пропилмеркаптан	0.184
1-бутилмеркаптан	0.033
Диметилсульфид	0.044
Метилэтилсульфид	0.078
Диметилдисульфид	0.0059
Диэтилсульфид	0.0307
Метилэтилдисульфид	0.0049
Диэтилдисульфид	0.0036
2-этилтиофен	0.0051
Тетрагидротиофен	0.0038
Итого	100

Стабилизат, очищенный от метилмеркаптана и сероводорода в первой колонне, подается во вторую ректификационную колонну, где решается задача выделения с верха колонны углеводородных фракций, которые содержат в своем составе необходимые и выделяемые в дальнейшем меркаптаны, которые используются в качестве одорантов, или других реагентов⁶. Меркаптаны с температурой кипения 35.0 °С (этилмеркаптан), 52.5 °С (изопропилмеркаптан), 67.6 °С (нормальный пропилмеркаптан), 64.2–119 °С (изо- и нормальный бутилмеркаптан) могут быть извлечены путем фракционирования из углеводородных фракций нк–65 °С, 65–75 °С, 75–130 °С. В связи с этим при подготовке сырья для извлечения этилмеркаптана с верха второй колонны необходимо выделять углеводородную фракцию

нк–65 °С, для извлечения изо- и нормального пропилмеркаптана – фракцию нк–75 °С, а для выделения этил-, пропил и бутилмеркаптанов – фракцию нк–130 °С соответственно. В зависимости от спроса на меркаптаны для существующих схем переработки предлагается несколько вариантов их работы.

Для обеспечения гибкости функционирования второй ректификационной колонны при отборе различных углеводородных фракций может быть предложена система бокового отбора углеводородной фракции. Данная задача может быть решена, если предусмотреть несколько уровней ввода сырья и несколько уровней вывода бокового потока углеводородной фракции или же добавлением боковой отпарной секции. Например, при подготовке сырья для извлечения нормального пропилмеркаптана из второй ректификационной колонны боковым погоном отводят фракцию 65–75 °С, а с верха – углеводородную фракцию нк–65 °С.

Наличие нескольких уровней ввода сырья и выводов бокового отбора углеводородной фракции позволяет варьировать число контактных устройств в различных зонах второй ректификационной колонны – между верхом колонны и выводом бокового потока углеводородной фракции, между выводом бокового потока углеводородной фракции и вводом сырья, между вводом сырья и низом колонны.

Нами выполнены математическое моделирование и расчеты различных вариантов работы рассматриваемых схем. В табл. 2 для примера приведены результаты расчета второй ректификационной колонны при выделении одной из фракций нк–75 °С, нк–65 °С, нк–130 °С.

Предложенная схема позволяет обеспечить очистку смеси нестабильного конденсата с нефтью от сероводорода и метилмеркаптана, а также вырабатывать широкий ассортимент углеводородных фракций с концентрированием меркаптанов ⁴.

С целью дополнительного извлечения сернистых соединений из газов стабилизации в схему можно дополнить блоком абсорбции. Блок абсорбции позволяет дополнительно выделить этил- и более тяжелые меркаптаны из газов предварительного выветривания и газов стабилизации первой ректификационной колонны. В качестве абсорбента можно использовать тяжелые остатки второй ректификационной колонны. В табл. 3 приведены результаты моделирования и расчета процесса при вводе газов стабилизации и выветривания на одну или разные тарелки абсорбционной колонны.

Как следует из табл. 3, при принятых условиях абсорбции в очищенном газе отсутствуют бутил- и пропилмеркаптаны, содержание метилмеркаптана уменьшилось на 55%, а этилмеркаптана более чем на 85% мас. Оптималь-

Таблица 2

Результаты расчета ректификационной колонны К-2 при выделении одной из фракций нк–75 °С, нк–65 °С, нк–130 °С

Наименование параметров	Ректификационная колонна К-2						
	Стабилизат	Углеводородная фракция			Остаток фракционирования		
Выделяемая фракция	-	нк–65 °С	нк–75 °С	нк–130 °С	нк–65 °С	нк–75 °С	нк–130 °С
Массовый расход, т/ч	133.1	11.3	15.0	31.2	118.1	121.7	101.8
Массовый расход сероводорода и меркаптанов, кг/ч							
-H ₂ S	-	-	-	-	-	-	-
-CH ₄ S	-	-	-	-	-	-	-
-C ₂ H ₆ S	254	254	254	254	-	-	-
-ΣC ₃ H ₈ S	168	5	166	168	163	2	-
-ΣC ₄ H ₁₀ S	240	-	16	241	241	224	-

Таблица 3

Результаты расчета при различных вариантах ввода сырья в абсорбционную колонну

Наименование параметров	Газы выветривания	Газы стабилизации	Общий газ на абсорбцию	Абсорбент	Общий ввод сырья на одну тарелку		Раздельный ввод сырья на две тарелки	
					Очищенный газ	Насыщенный абсорбент	Очищенный газ	Насыщенный абсорбент
Массовый расход, кг/ч	28780	25882	54662	25000	39505	40157	44491	35170
Массовый расход меркаптанов, кг/ч								
- CH ₄ S	19	73	92	-	41	51	67	25
- C ₂ H ₆ S	79	98	177	-	25	152	25	152
- ΣC ₃ H ₈ S	26	19	45	-	-	45	-	45
- ΣC ₄ H ₁₀ S	15	-	15	5	-	20	-	20

ный расход абсорбента можно рассчитать по минимальной величине параметра, равного отношению прироста расхода абсорбента к приросту поглощаемого этилмеркаптана. Необходимо отметить, что абсорбционное извлечение серосодержащих соединений из газов выветривания позволяет не только увеличить ресурсы серосодержащих соединений, но и существенно снизить количество вредных выбросов в атмосферу.

Литература

1. Ismagilov Z.R., Khairulin S.R., Kerzhentsev M.A., Mazgarov A.M., Vildanov A.F. Development of catalytic technologies of gases purification from hydrogen sulfide based on direct selective catalytic oxidation of H_2S to elemental sulfur // *Eurasian Chemico-Technological Journal*.— 1999.— V.1, №1.— Pp.49-56.
2. ГОСТ Р 050802-95. Нефть. Метод определения сероводорода, метил- и этилмеркаптанов.— М.: Изд-во стандартов, 1995.— 11 с.
3. ГОСТ Р 53367-2009. Газ горючий природный. Определение содержащих компонентов хроматографическим методом.— М.:Стандартинформ, 2009.— 28 с.
4. Патент РФ №2546668. Способ и установка стабилизации нестабильного газоконденсата в смеси с нефтью / Мнушкин И.А., Рахимов Т.Х. // Б.И.— 2015.— №10.
5. Патент РФ №2548955. Способ выветривания и стабилизации нестабильного газоконденсата в смеси с нефтью с абсорбционным извлечением меркаптанов / Мнушкин И.А., Рахимов Т.Х. // Б.И.— 2015.— №11.
6. Рахимов Т.Х., Абдульминев К.Г., Мнушкин И.А. Получение товарных сернистых соединений из газа, газоконденсата и нефти // Матер. Междунар. научно-прак. конф. «Нефтегазопереработка-2015».— Уфа, Институт нефтехимпереработки РБ, 2015.— С.54.

Таким образом, предложенные варианты извлечения серосодержащих соединений позволяют решать задачи максимального извлечения меркаптанов из углеводородного сырья. Выбор того или другого варианта извлечения серосодержащих соединений зависит от их потребности серосодержащих соединений на рынке, а также от технологических и технико-экономических показателей рассмотренных вариантов.

References

1. Ismagilov Z.R., Khairulin S.R., Kerzhentsev M.A., Mazgarov A.M., Vildanov A.F. [Development of catalytic technologies of gases purification from hydrogen sulfide based on direct selective catalytic oxidation of H_2S to elemental sulfur]. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 1999, vol.1, no.1, pp.49-56.
2. GOST R 050802-95. *Neft'. Metod opredeleniya serovodoroda, metil- i etilmerkaptanov* [GOST R 050802-95. Oil. Method for determination of hydrogen sulfide, methyl and ethyl mercaptans]. Moscow, Izd-vo standartov Publ., 1995, 11 p.
3. GOST R 53367-2009. *Gaz goryuchii prirodnyi. Opredelenie soderzhashchikh komponentov khromatograficheskim metodom* [GOST R 53367-2009. Combustible natural gas. Determination of containing components by chromatographic method]. Moscow, Standartinform Publ., 2009, 28 p.
4. Mnushkin I.A., Rakhimov T.Kh. *Sposob i ustanovka stabilizatsii nestabil'nogo gazokondensata v smesi s neft'yu* [Method and installation for stabilization of unstable gas condensate mixed with oil]. Patent RF no.2546668, 2015.
5. Mnushkin I.A., Rakhimov T.Kh. *Sposob vyvetrivaniya i stabilizatsii nestabil'nogo gazokondensata v smesi s neft'yu s absorbtionnym izvlecheniyem merkaptanov* [Method for weathering and stabilizing unstable gas condensate mixed with oil with absorption recovery of mercaptans]. Patent RF no.2548955 RF, 2015.
6. Rakhimov T.H., Abdul'minev K.G., Mnushkin I.A. *Polucheniye tovarnykh sernistykh soyedineniy iz gaza, gazokondensata i nefti* [Obtaining commercial sulfur compounds from gas, gas condensate and oil]. Mater. Mezhdunar. nauchno-prak. konf. «Neftegazopererabotka-2015» [Mater. Int. scientific and practical. conf. «Neftegazopererabotka-2015»]. Ufa, INKhP RB Publ., 2015, p.54.

Д. А. Котельников (магистрант), Р. Ф. Ахметов (к.т.н., доц.),
Э. Г. Теляшев (д.т.н., зав.каф.), А. Ю. Котельникова (асс.), А. Р. Набиева (к.т.н., доц.)

МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕРЕГУЛЯРНЫХ НАСАДОЧНЫХ КОНТАКТНЫХ УСТРОЙСТВ СРЕДСТВАМИ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ГИДРОДИНАМИКИ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра газохимии и моделирования химико-технологических процессов.
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов 1; e-mail: dkotel@outlook.com

D. A. Kotelnikov, R. F. Akhmetov, E. G. Telyashev, A. Yu. Kotelnikova, A. R. Nabieva

SIMULATION OF IRREGULAR NOZZLE OF THE CONTACT DEVICES BY MEANS OF COMPUTATIONAL FLUID DYNAMICS

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; e-mail: dkotel@outlook.com

Представлены результаты разработки трехмерных моделей нерегулярных насадочных устройств колонных аппаратов с применением метода *DEM* (Метод Дискретного Элемента) для исследования гидродинамики потоков. Моделирование осуществлялось с применением различных размеров частиц, а также их физических свойств. Результаты исследований сравнивались с уравнением Эргуна, показывающим зависимость перепада давления при прохождении потока через слой насадки от свойств жидкости и геометрии частиц. Анализ результатов моделирования показывает высокую сопоставимость со значениями, полученными по уравнению, что позволяет использовать данный подход в качестве эффективного инструмента при детальном изучении потоков газа и жидкости в колонных аппаратах насадочного типа.

Ключевые слова: *CFD*; *DEM*; вычислительная гидродинамика; колонна; контактные устройства; моделирование; насадка.

Насадочные колонны широко применяются для процессов адсорбции, ректификации, а также для очистки и охлаждения газов. Колонны такого типа удовлетворительно работают только при обильном и равномерном орошении насадки жидкостью ¹.

В настоящее время методы технологического расчета процессов ректификации с применением аппаратов насадочного типа базируются

The results of the development of three-dimensional models of irregular packing devices of column apparatuses using the *DEM* (Discrete Element Method) method for studying flow hydrodynamics are presented. Modeling was carried out using various shapes and sizes of particles, as well as their physical properties. The research results were compared with the Ergun equation, showing the dependence of the pressure drop during the passage of the flow through the nozzle layer on the properties of the liquid and particle geometry. Analysis of the simulation results shows high comparability with the values obtained by the equation, which allows us to use this approach as an effective tool for the detailed study of gas and liquid flows in packed column apparatus.

Key words: *CFD*; column; computational fluid dynamics; contact devices; *DEM*; modeling; nozzle.

ся на уравнениях рабочей линии, теоретической ступени контакта и на понятии высоты единицы переноса ².

Все эти методы в той или иной мере теоретически обоснованы, но являются недостаточно точными и не могут полностью описать гидродинамику насадочных устройств. Поэтому для глубокого изучения данного процесса движения жидкости и газа через слой твердых тел различной конфигурации (насадку) целесообразно применять моделирование на основе вы-

Дата поступления 19.03.20

числительной гидродинамики. Это позволяет значительно интенсифицировать процесс и расширить область его применения. Возможность описать в модели сразу несколько физических явлений крайне полезна при анализе гидродинамических процессов³.

DEM позволяет получить рабочую виртуальную модель для исследований, не прибегая к созданию сложной физической модели для испытаний.

DEM — это семейство численных методов, предназначенных для расчета движения большого количества частиц, таких как молекулы, песчинки, гравий, галька и прочих гранулированных сред⁴.

В последнее время был осуществлен ряд исследований гидродинамики насадочных контактных устройств с использованием компьютерного моделирования. Так, Т. Эппингер, К. Сэйдлер и М. Крауме исследовали гидродинамику насадочных устройств сферического типа с помощью компьютерной модели, в которой частицы насадки уплотняются вблизи точек их соприкосновения со стенками и с другими частицами⁵. Оокавара, Куроки, Стрит и Огава исследовали зависимость между распределением частиц по слоям насадки и распределением потока пара, в их моделях частицы насадки в точках соприкосновения друг с другом имели цилиндрические выпуклости⁶. Т. Тсори, Н. Бен-Якоб, Т. Брос и А. Леви разработали модель системы частиц с помощью *DEM* и исследовали явление теплопередачи между частицами и жидкостью⁷. В другой работе они также разработали модель теплопередачи, но уже в системах «частица—частица» и «частица—стенка». В работе М. Соурека и М. Айсоза представлено трехмерное моделирование течения потока жидкости в двух моделях насадочных контактных устройств, различающихся по типу используемой формы частиц насадки. Генерацию случайного распределения частиц насадки они проводили в программном обеспечении *Blender* с использованием программирования на языке *Python*⁸.

В данной работе разработаны *DEM*-модели нерегулярных насадочных контактных устройств с помощью программы *Blender*. В качестве элементов насадок использовались сферы диаметром 40, 50 и 60 мм. Также, проводилась проверка адаптации геометрической модели для программного комплекса *Ansys Fluent* путем моделирования гидродинамики потока газа. Результаты сравнивались с эмпирическими расчетами перепада давления потока при

прохождении через слой насадки по уравнению Эргуна (1)

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150 \cdot \mu \cdot V_0 \cdot (1-\varepsilon)^2}{d_q^2 \cdot \varepsilon} + \frac{1,75 \cdot \rho \cdot V_0^2 \cdot (1-\varepsilon)}{d_q \cdot \varepsilon^3} \quad (1)$$

где ΔP — перепад давления, Па;
 L — высота слоя насадки, м;
 d_q — диаметр частицы, м;
 ε — пористость среды, м³/м³;
 μ — динамическая вязкость газа, Па·с;
 V_0 — линейная скорость потока газа, м/с;
 ρ — плотность газа, кг/м³.

Метод дискретного элемента — это семейство методов, предназначенных для расчета движения большого количества частиц. Фундаментальным предположением метода является то, что материал состоит из отдельных, дискретных частиц, которые могут иметь различные поверхности и свойства, например:

- 1) жидкости;
- 2) сыпучие вещества в элеваторе, такие как крупа;
- 3) гранулированный материал, такой как песок;
- 4) порошки и др.

ПО *Blender* — пакет для создания 3D-графики, включающий в себя средства моделирования, анимации, рендеринга, постобработки видео и т.д. Основными его преимуществами являются:

- 1) малый размер;
- 2) бесплатный и доступный;
- 3) реализация функции динамики твердых и мягких тел и жидкостей.

Преимуществами моделирования методом дискретных элементов являются

- 1) возможность использования различной геометрии (сфера, цилиндр, кольца Рашига и т.д.) и размеров;
- 2) физика твердых и мягких тел;
- 3) использование системы частиц, модификаторов для неразрушающих эффектов;
- 4) возможность программирования на языке *Python*.

Трехмерные твердотельные модели насадочных устройств разрабатывались в программном обеспечении *Blender*. Первым этапом разработки является создание геометрии модели и задание ее физических свойств. На рис. 1 приведены основные элементы геометрии, необходимые для генерации процесса засыпания насадки.

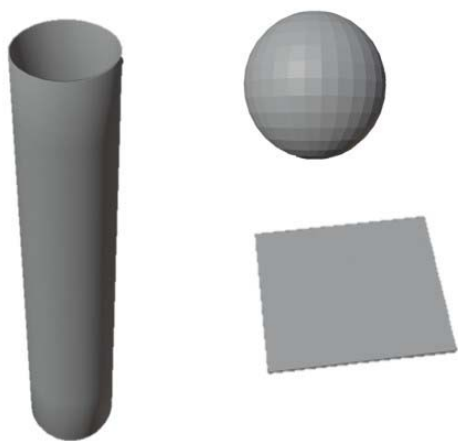


Рис. 1. Основные элементы геометрии

DEM моделирование начинается с помещения всех частиц в конкретное положение и задания величин сил, воздействующих на каждую частицу, таких как трение, отскокивание, сила гравитации, сила притяжения между частицами, сила Кулона, сила Ван-дер-Ваальса и т.д. В данном исследовании применялись во внимание только первые три. После задания сил их величины рассчитываются, исходя из начальных данных и соответствующих физических законов, складываются, чтобы найти результирующую силу, воздействующую на каждую частицу, и интегрируются, чтобы рассчитать изменение в положении и скорости каждой частицы в течение определенного временного шага из законов Ньютона, и новое положение используется для расчета сил в течение следующего шага. Цикл вычислений программы повторяется окончания моделирования. На рис. 2 показаны геометрические параметры модели до симуляции засыпания и планируемой модели в конце симуляции.

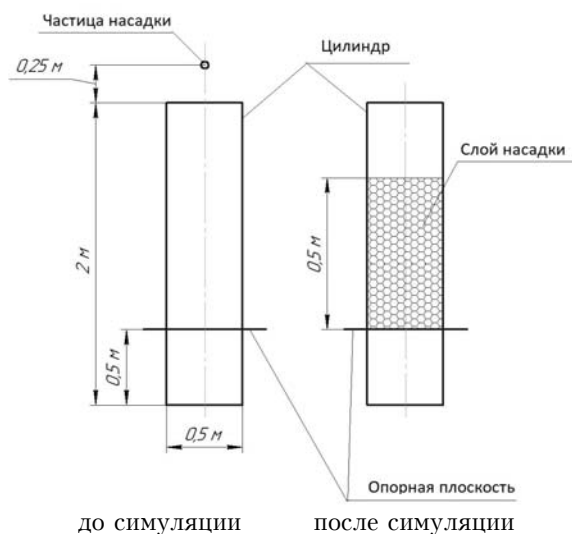


Рис. 2. Геометрические размеры трехмерной модели

На рис. 3 представлен пример задания физических свойств для сферы.

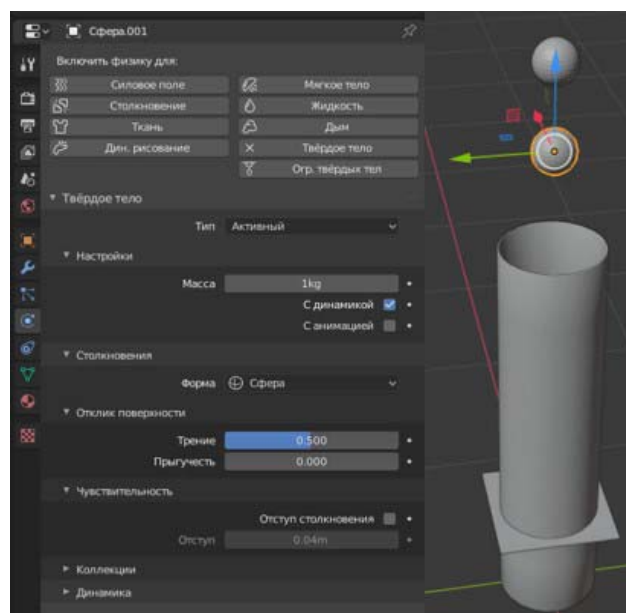


Рис. 3. Задание физических свойств для сферы

Симуляция заполнения цилиндра частицами производится в результате действия сил гравитации на них. В результате генерируются рабочие виртуальные модели нерегулярных насадочных устройств (рис. 4).

В современных программных обеспечениях вычислительной гидродинамики имеется возможность импортирования моделей. Для исследования гидродинамики исследуемых моделей насадочных устройств необходимо произвести извлечение расчетного домена в *Ansys SpaceClaim*⁹. Расчетные области моделирования представлены на рис. 5.

Созданные расчетные области импортируются в *Ansys Meshing* для покрытия расчетной сеткой. Количество элементов расчетной сетки каждой модели составляет от 1.2 до 1.5 млн. Сгенерированные модели представлены на рис. 6. Моделирование гидродинамики производится в *Ansys Fluent*.

Результаты и их обсуждение

Для гидродинамических расчетов использовалась стандартная $k-\epsilon$ модель турбулентности потока. Моделирование проводилось при следующих значениях скоростей газа:

$$V_1 = 5 \text{ м/с}, V_2 = 10 \text{ м/с}, V_3 = 15 \text{ м/с}.$$

Данный эксперимент позволил вычислить перепады скоростей и давлений потоков, которые сравнивались с уравнением Эргуна¹⁰.

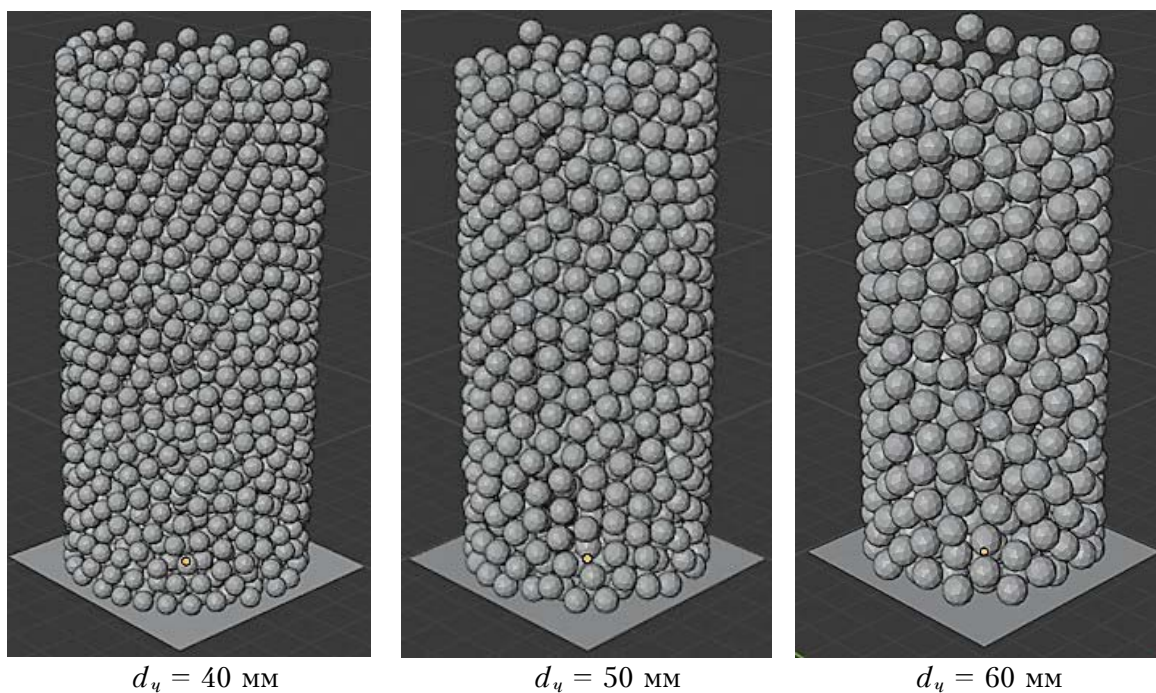


Рис. 4. Трехмерные твердотельные модели насадочных устройств

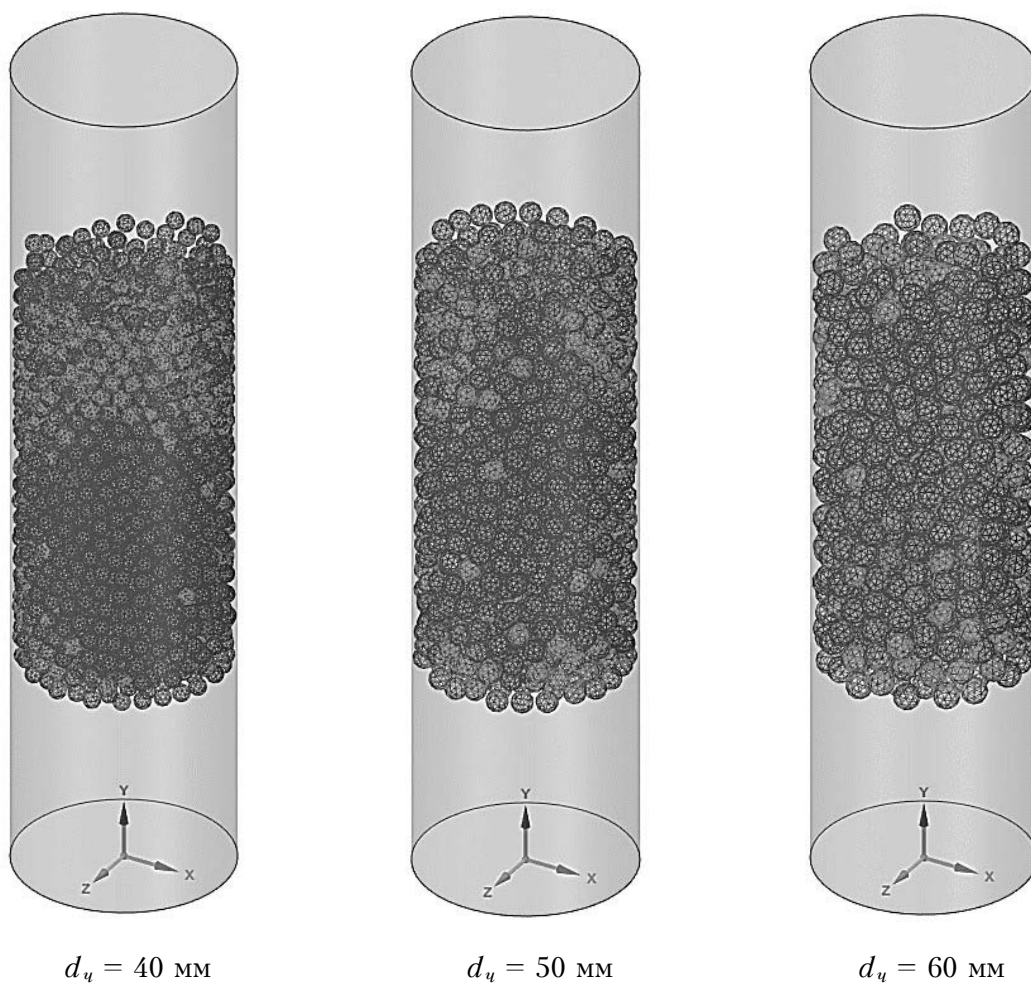


Рис. 5. Расчетные области моделирования

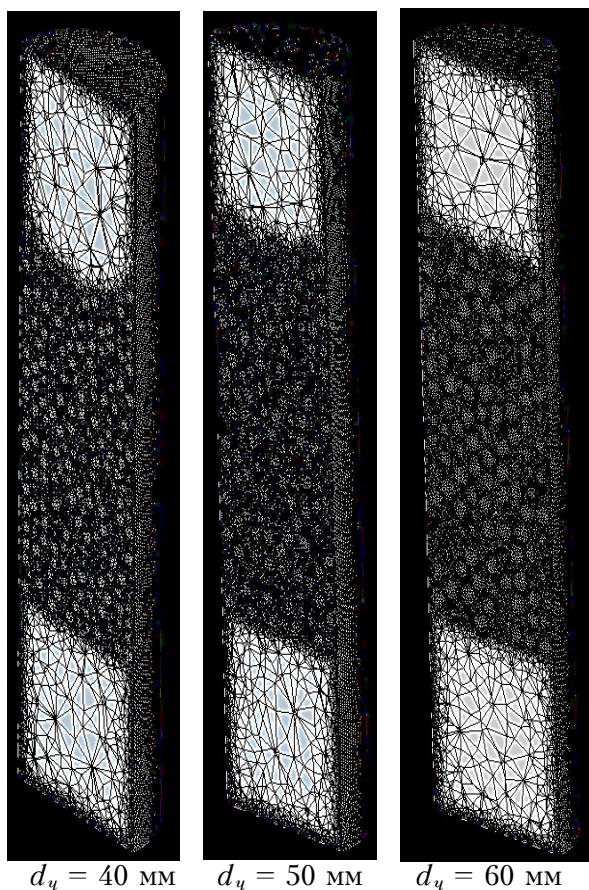


Рис. 6. Расчетные сеточные модели

На рис. 7 приведены симуляции распределений давления каждой насадки в продольном сечении исследуемой модели при линейной скорости потока на входе 5 м/с. На графиках присутствуют отрицательные значения давлений, так как за основу взято избыточное.

На рис. 8 приведено сравнение данных, полученных в результате моделирования со значениями, вычисленными с помощью уравнения Эргуна.

Полученные результаты моделирования показывают хорошую сходимость с формульными данными. Разница между ними не превышает 12% и обусловлена двумя причинами:

1) применяемая трехмерная модель имеет идеальную поверхность в отличие от натуральных тел, на которых и основано уравнение Эргуна и которые имеют шероховатости, неровности поверхности, внутренние поры и пр.;

2) исследования проводятся при высоких скоростях потока, не применяемых в промышленности, в которых и наблюдаются самые высокие расхождения ¹¹.

Данный подход в изучении протекания процессов с использованием насадочных контактных устройств позволяет более детально исследовать гидродинамику потоков, т.к. имеется возможность не только изучать их свойства, но и оценивать визуальную составляющую, например, распределение жидкости по слою насадки.

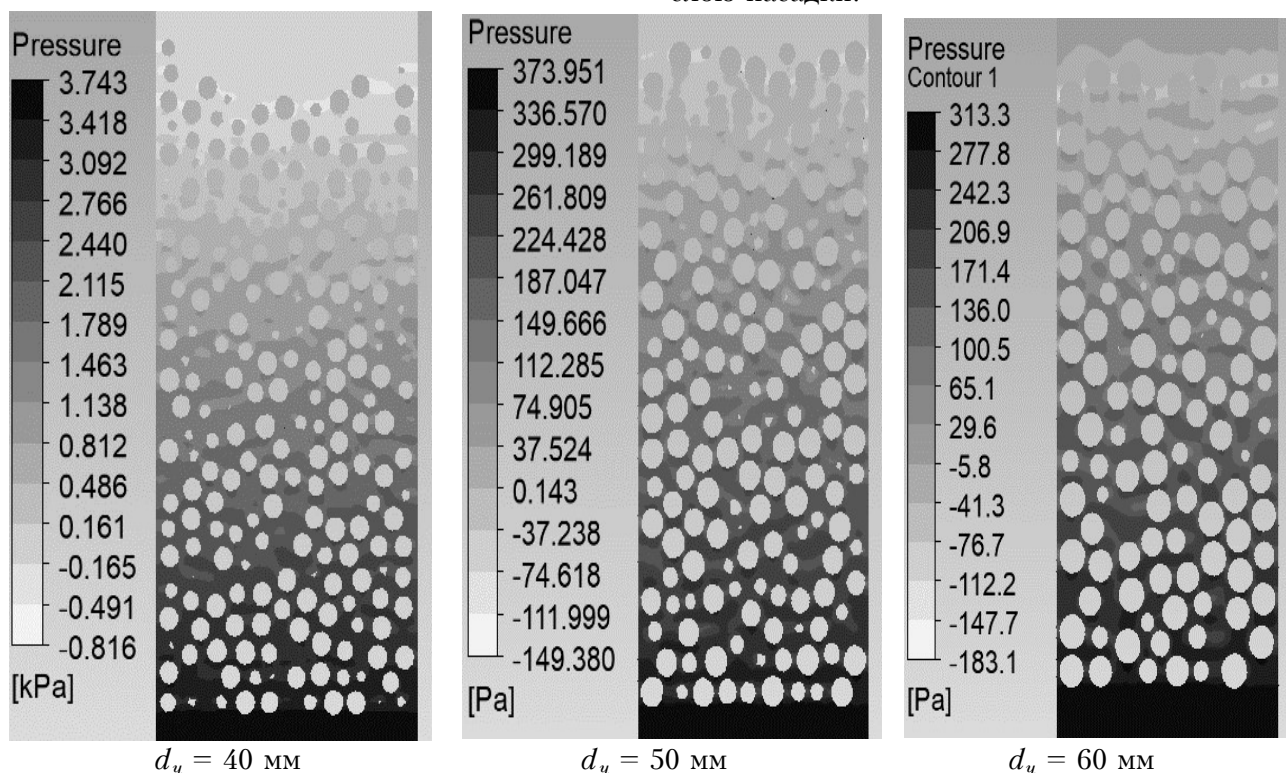
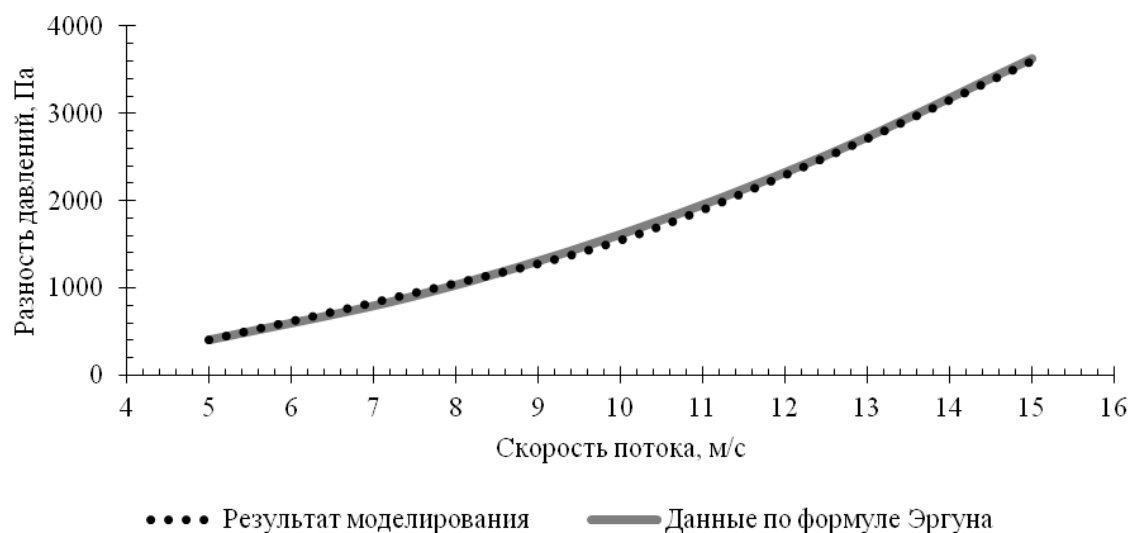
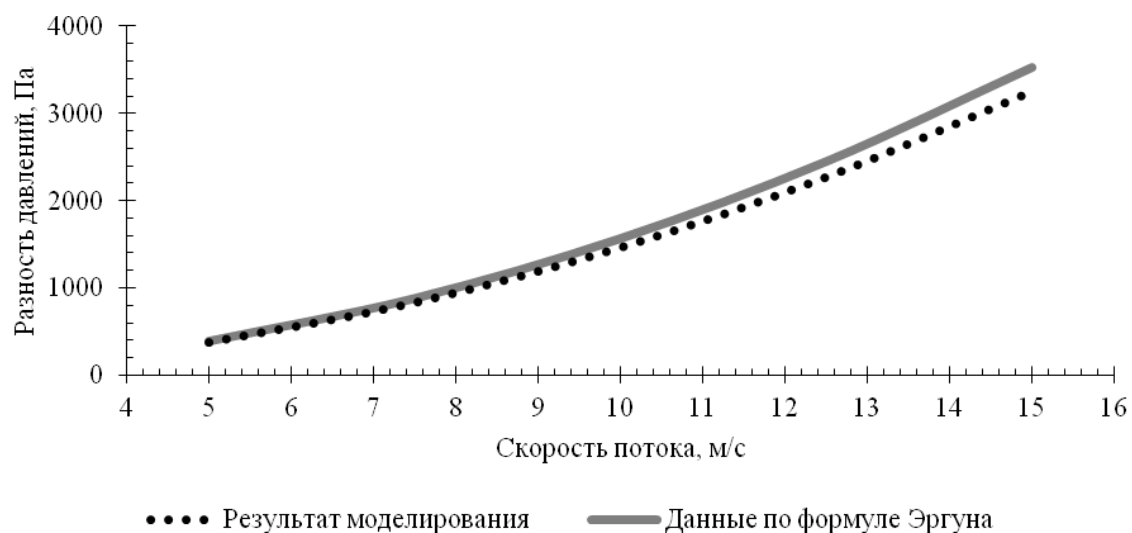


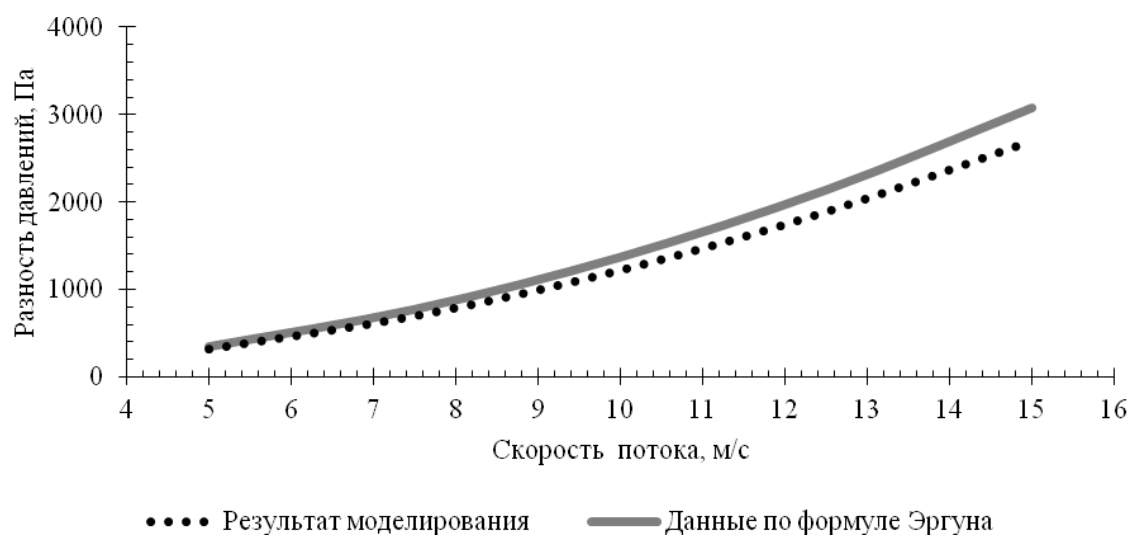
Рис. 7. Симуляции распределения давлений потока газа при скорости потока 5 м/с



$d_q = 40 \text{ мм}$



$d_q = 50 \text{ мм}$



$d_q = 60 \text{ мм}$

Рис. 8. Сравнительные графики зависимостей перепадов давления от скоростей потоков, полученных моделированием с данными, вычисленными по уравнению Эргуна

Литература

1. Александров И.А. Перегонка и ректификация в нефтепереработке.— М.: Химия, 1981.— 352 с.
2. Комиссаров Ю.А., Гордеев Л.С., Вент Д.П. Процессы и аппараты химической технологии.— М.: Юрайт, 2018.— 219 с.
3. Anderson J.D. Computational Fluid Dynamics. The basics with applications.— McGraw-Hill: Science/Engineering/Math, 1995.— 547 p.
4. Арсентьев В.А., Блехман И.И., Блехман Л.И., Вайсберг Л.А., Иванов К.С., Кривцов А.М. Методы динамики частиц и дискретных элементов как инструмент исследования и оптимизации процессов переработки природных и техногенных материалов // Обогащение руд.— 2010.— №1.— С.30-35.
5. Eppinger T., Seidler K., Kraume M. *DEM-CFD* simulations of fixed bed reactors with small tube to particle diameter ratios // Chemical Engineering Journal.— 2011.— №166.— Pp.324-331.
6. Ookawara S., Kuroki M., Street D., Ogawaa K. High-fidelity *DEM-CFD* modeling of packed bed reactors for process intensification // Proceedings of European Congress of Chemical Engineering.— 2007.— №6.— Pp.16-20.
7. Tsory T., Ben-Jacob N., Brosh T., Levy A. Thermal *DEM-CFD* modeling and simulation of heat transfer through packed bed // Powder Technology.— 2013.— №244.— Pp.52-60.
8. Sourekl M., Isozl M. *DEM-CFD* study of flow in a random packed bed // Topical problems of fluid mechanic.— 2018.— №36.— Pp.265-272.
9. Richard H. Gallagher. Finite element analysis/ Fundamentals.— Englewood Cliffs: Prentice-Hall, Inc., 1975.— 428 p.
10. Берд Р., Стюарт В., Лайтфул Е. Явления переноса.— М.: Химия, 1974.— 688 с.
11. Флореа О., Смигельский О. Расчеты по процессам и аппаратам химической технологии.— М.: Химия, 1971.— 448 с.

References

1. Aleksandrov I.A. *Peregonka i rektifikatsiya v neftepererabotke* [Distillation and rectification in oil refining]. Moscow, Khimiya Publ., 1981, 352 p.
2. Komissarov Yu.A., Gordeev L.S., Vent D.P. *Protsessy i apparaty khimicheskoi tekhnologii* [Processes and devices of chemical technology]. Moscow, Yurayt, 2018, 219 p.
3. Anderson J.D. Computational Fluid Dynamics. The basics with applications. McGraw-Hill: Science/Engineering/Math, 1995, 547 p.
4. Arsent'ev V.A., Blekhman I.I., Blekhman L.I., Vaisberg L.A., Ivanov K.S., Krivtsov A.M. *Metody dinamiki chastits i diskretnykh elementov kak instrument issledovaniia i optimizatsii protsessov pererabotki prirodnikh i tekhnogennykh materialov* [Methods of dynamics of particles and discrete elements as a tool for research and optimization of processes of processing of natural and man-made materials] *Obogashchenie rud* [Ore dressing], 2010, no.1, pp.30-35.
5. Eppinger T., Seidler K., Kraume M. [*DEM-CFD* simulations of fixed bed reactors with small tube to particle diameter ratios]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, no.166, pp.324-331.
6. Ookawara S., Kuroki M., Street D., Ogawaa K. [High-fidelity *DEM-CFD* modeling of packed bed reactors for process intensification]. *Proceedings of European Congress of Chemical Engineering*, 2007, no.6, pp.16-20.
7. Tsory T., Ben-Jacob N., Brosh T., Levy A. [Thermal *DEM-CFD* modeling and simulation of heat transfer through packed bed]. *Powder Technology*, 2013, no.244, pp.52-60.
8. Sourekl M., Isozl M. [*DEM-CFD* study of flow in a random packed bed]. *Topical problems of fluid mechanic*, 2018, no.36, pp.265-272.
9. Richard H. Gallagher. [Finite element analysis. Fundamentals]. Englewood Cliffs, Prentice-Hall, Inc., 1975, 428 p.
10. Berd R., St'iuart V., Laitful E. *Yavleniya perenosa* [Transfer phenomena]. Moscow, Khimiya Publ., 1974, 688 p.
11. Florea O., Smigel'skii O. *Raschety po protsessam i apparatam khimicheskoi tekhnologii* [Calculations for processes and devices of chemical technology]. Khimiya Publ., 1971, 448 p.

Т. И. Ратчина (асп.), Л. С. Ершова (асп.), Т. П. Белова (к.т.н., доц.)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЖЕЛЕЗА ИЗ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ ВЕРСАТИКОВОЙ И ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТАМИ

Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения РАН
683002, г. Петропавловск-Камчатский, Северо-Восточное шоссе, д. 30, а/я 56; тел. (4152) 495435,
e-mail: nigtc@nigtc.ru

T. I. Ratchina, L. S. Ershova, T. P. Belova

THE RESEARCH OF NON-FERROUS METALS AND IRON EXTRACTION FROM THE SULFATE SOLUTIONS BY VERSATIC AND OLEIC ACIDS

Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences
30, Severo-Vostochnoe Shosse Str., PO Box 56, 683002, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia;
ph. (4152) 495435, e-mail: nigtc@nigtc.ru

В статье приводятся экспериментальные данные, полученные при изучении экстракции цветных металлов и железа из модельных сульфатных растворов смесью триэтаноламина (ТЭА) и версатиковой кислоты (ВК) в керосине и смесью ТЭА и олеиновой кислоты (ОК) в керосине. Получены зависимости степени извлечения и коэффициентов распределения цветных металлов и железа от pH водной фазы. Показано, что медь и железо максимально экстрагируются ВК и ТЭА в керосине в диапазоне pH 3.0–4.0, а никель и кобальт — при pH 9.0. В то же время, при использовании в качестве экстрагента ОК и ТЭА в керосине во всем диапазоне pH медь, никель, кобальт и железо экстрагируются одновременно.

Ключевые слова: версатиковая кислота; керосин; коэффициент распределения; олеиновая кислота; степень извлечения; триэтаноламин; цветные металлы; экстракция.

The article presents the experimental data obtained during the examination of extraction of non-ferrous metals and iron from the model sulfate solutions using mixture of triethanolamine (TEA) and versatic acid (VA) in kerosene and mixture of TEA and oleic acid (OA) in kerosene. The dependences of the recovery ratio and coefficients of non-ferrous metals and iron distribution on aqueous phase pH were obtained. It was shown that copper and iron are maximally extracted by VA and TEA in kerosene while pH ranges from 3.0 to 4.0; and nickel and cobalt while pH 9.0. While using OA and TEA as an extractant in kerosene, copper, nickel, cobalt and iron are extracted at the same time under any pH values.

Key words: coefficient of distribution; extraction; kerosene; non-ferrous metals; oleic acid; recovery ratio; triethanolamine; versatic acid.

С увеличением роста накопившихся отходов гидрометаллургических производств и сложностью добычи и переработки бедных руд возникает необходимость поиска альтернативных технологий переработки руд. За последние 20 лет наметилась тенденция снижения содержания металлов в добываемых рудах и, зачастую, их содержание стало сопоставимым с содержанием в отходах металлургической промышленности. Также есть данные, что при переработке руд горно-металлургических предприятий в отвалы уходит до 80% добываемого

полезного компонента¹. Достаточно остро стоит вопрос о выборе метода извлечения ценных компонентов из полученных продуктивных растворов гидрометаллургических производств и сточных вод горно-перерабатывающей промышленности. Таким методом является жидкостная экстракция. Она имеет несомненные преимущества по сравнению с методами осаждения и фильтрации. Нерешенной проблемой остается прямое экстракционное концентрирование никеля и кобальта из сульфатных растворов выщелачивания, содержащих примеси железа. Экстракционные спосо-

Дата поступления 31.03.20

бы в последнее время стали перспективным направлением в технологии переработки растворов выщелачивания цветных металлов из-за простоты использования, высокой степени извлечения, непрерывности процессов². Первоначально экстракция была разработана химиками-аналитиками для концентрирования следовых количеств элементов. Впервые в производственном масштабе жидкостная экстракция была применена во время Второй Мировой войны в ходе реализации Манхэттенского проекта для производства изотопов высокой чистоты, которые были использованы в первом ядерном оружии. В 1950-х гг. экстракция была применена при добыче урана в Южной Африке. В 1970 г. жидкостная экстракция была использована в гидрометаллургии цветных металлов, на первом медном заводе в Аризоне (США). В Советском Союзе принципы и подходы к разработке реагентов для экстракции получили широкое распространение в 1960–1970-х гг., прежде всего благодаря работам отечественных ученых — Ю. А. Золотова, А. М. Розена, А. В. Николаева и многих других.

Применение экстракции для производства высокочистой меди включает стадию выщелачивания серной кислотой, собственно экстракционную очистку и электрохимическое извлечение. По сравнению с пирометаллургической схемой — концентрирование, плавка, рафинирование — эксплуатационные затраты на реализацию гидрометаллургической схемы с использованием экстракции на 30% ниже³.

В настоящее время жидкостную экстракцию используют при переработке никелевой руды месторождения Булонг, расположенного в 30 км к востоку от г. Калгурли (Австралия). Кобальт, медь, цинк и марганец отделяют от никеля с помощью фосфорорганического кислотного реагента Cyanex-272, при этом происходит минимальное совместное извлечение никеля. Для концентрирования никеля используют версатиковую кислоту — синтетическую разветвленную третичную C₁₀-карбоновую кислоту, также известную, как неодакановая кислота или *Versatic 10*. Высокосортный раствор никеля направляется на производство катодного никеля высокой чистоты⁴.

В отличие от технологической схемы Bulong, процесс INCO Goro (Новая Каледония) при переработке растворов выщелачивания латеритных руд, использует для экстракции никеля и кобальта серозамещенную фосфорорганическую кислоту CYANEX-301. Однако, реэкстракцию проводят не серной кислотой, а соляной. Для разделения никеля и

кобальта используют аниониты, содержащие третичные аминны. Версатиковая кислота и ее производные широко используются в качестве экстрагентов при извлечении редкоземельных и цветных металлов^{5–8}. Экстракцию цветных металлов проводят наряду с таким экстрагентом, как *Cyanex-272*^{9, 10}, с помощью олеиновой кислоты и триэтаноламина^{11, 12}.

Цель настоящей работы заключается в определении степени экстракции смесью триэтаноламина и высших карбоновых кислот в керосине, порядка экстрагируемости и реэкстракции ионов никеля, меди, кобальта и железа из смешанных растворов в зависимости от концентрации металлов и их соотношения.

Материалы и методы исследования

Для проведения экспериментальных исследований был приготовлен модельный многокомпонентный раствор, содержащий сульфаты никеля, меди, кобальта и железа, мг/л: Ni (II) — 500; Cu (II) — 200; Co (II) — 100; Fe (II) — 700. Состав раствора отвечает составу продуктивного раствора первой ступени чанового бактериально-химического выщелачивания кобальт-медно-никелевых руд, полученного в НИГТЦ ДВО РАН на лабораторной установке¹³. Модельные растворы готовили путем растворения точной навески соответствующей соли. Водородный показатель корректировался гидроксидом аммония. Всего было приготовлено восемь растворов, отличающихся значением pH в диапазоне 2.0–9.0. В работе использовалась версатиковая кислота *Versatic (TM) Acid 10 (Hexion)* (ВК), предоставленная компанией «НЕО КЕМИКАЛ», олеиновая кислота (*Radiacid*) (ОК), триэтаноламин (ТЭА), в качестве инертного растворителя использовали керосин. Состав органической фазы представлял собой смесь ВК, ТЭА и керосина либо ОК, ТЭА и керосина. Соотношение компонентов органической фазы выдерживалось равным 2:1:14, ранее установленным как оптимальное^{14, 15}. Объемное соотношение органической и водной фаз выдерживали, равным 1:3. Время контакта фаз составляло 10 мин. Экстракцию проводили при комнатной температуре. Результаты экстракции оценивали по равновесной концентрации C_i металлов в водной фазе, коэффициент распределения D , рассчитывали по формуле:

$$D = C_{орг} / C_{вод};$$

E — извлечение, как массовую долю от исходного содержания, рассчитывали по формуле:

Состав растворов в ходе первого цикла экстракции/реэкстракции

Состав раствора	С (Me ²⁺) Исходная	Экстракция, V _{о.ф.} / V _в =1:3		Резэкстракция, V _{о.ф.} / V _в = 1:1			
		С (Me ²⁺) Орг. фаза	С (Me ²⁺) Рафинат	Массовая доля H ₂ SO ₄ , %			
				5%	10%	15%	20%
	Содержание ионов металлов, мг/л						
Ni ²⁺	500±70	84±7.1	471±66	20.3±2.8	35.8±5.0	42.1±5.9	39.1±5.5
Cu ²⁺	200±26	561±73	29±3.8	526±68	524±68	520±68	526±68
Co ²⁺	100±30	36±11	92±30	29.0±8.7	35.3±10.6	36.4±10.9	29.0±8.7
Fe ²⁺	700±120	1420±240	267±45	1290±219	1330±226	1310±223	1330±226

$$E = (C_0 - C_t) 100 / C_0 \quad 5, 6.$$

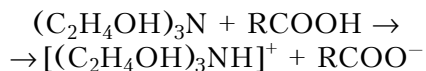
По окончании процесса измеряли рН водной фазы.

Результаты и их обсуждение

В присутствии таких высших карбоновых кислот, как версатиковая, олеиновая и др., водорастворимые комплексные соединения тяжелых металлов с ТЭА могут быть экстрагированы в органическую фазу. Необходимым условием является превышение мольного содержания ТЭА над содержанием карбоновой кислоты в 3–5 раз. ТЭА расходуется на образование комплексного соединения с ионами металлов, предположительно имеющего состав:



Избыток ТЭА взаимодействует с карбоновой кислотой по схеме:



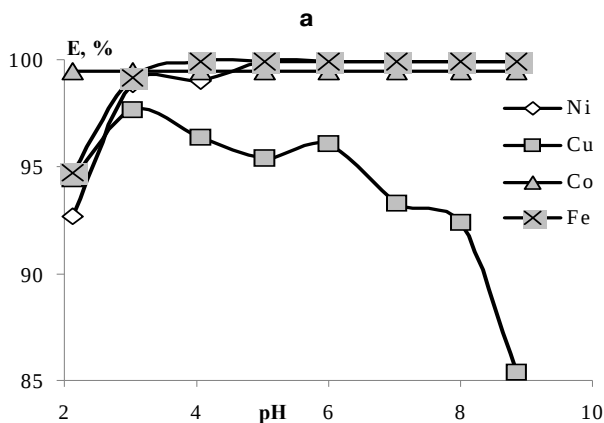
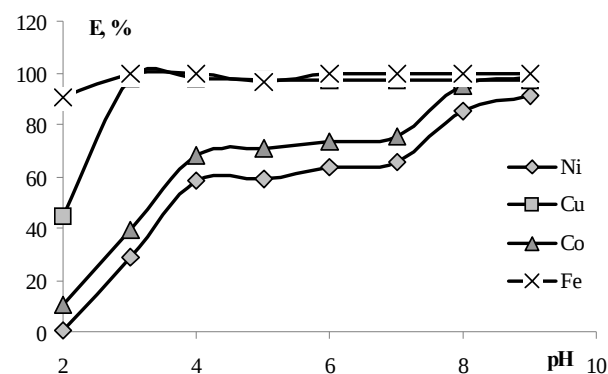
Анионы высших карбоновых кислот замещают сульфат-ионы в структуре комплекса, обеспечивая тем самым растворимость комплексных соединений металлов в органической фазе.

На основании экспериментальных данных (табл.) построены графики зависимости степени извлечения E и коэффициента распределения D от рН многокомпонентного раствора (рис.1). При экстракции цветных металлов и железа смесью ВК и ТЭА в керосине степень извлечения нарастает при изменении рН от 2.0 до 9.0 (рис. 1а), при этом при рН = 3.0 экстрагируется до 97.6% меди и 99.9% железа, в то время как никеля экстрагируется 28.6%, кобальта – 39.6%. При снижении рН до 2.0 извлечение никеля падает до 0.37%, кобальта – до 10.8%, а извлечение железа остается на высоком уровне и составляет 90.3%. Максимальное извлечение всех компонентов достигается при рН = 9.0, никеля извлекается 91.3%, меди – 96.9%, кобальта – 98.6%, железа – 99.9%.

При экстракции цветных металлов и железа смесью ОК и ТЭА в керосине (рис. 1б) во всем

изученном диапазоне рН не наблюдается значительных различий в степени извлечения. Степень извлечения остается высокой, ее значения лежат в интервале 92.7–99.9 %, и лишь при рН = 9.0 извлечение меди снижается до 85.4%.

На рис. 1в и 1г представлены зависимости коэффициента распределения металлов между органической и водной фазами при экстракции с использованием в качестве экстрагентов ВК с ТЭА и ОК с ТЭА в керосине, соответственно. Для никеля при экстракции с использованием ВК и ТЭА в керосине коэффициенты распределения остаются невысокими, их значения едва превышают 30 единиц (рис. 1в). При экстракции смесью ОК и ТЭА значения коэффициента распределения превышают 3000 единиц (рис. 1г). Железо имеет высокие коэффициенты распределения независимо от состава экстрагента и значения рН: 3800 ед. при экстракции ВК с ТЭА и рН более 3.0; 4500 ед. при экстракции ОК с ТЭА и рН более 4.0.



б

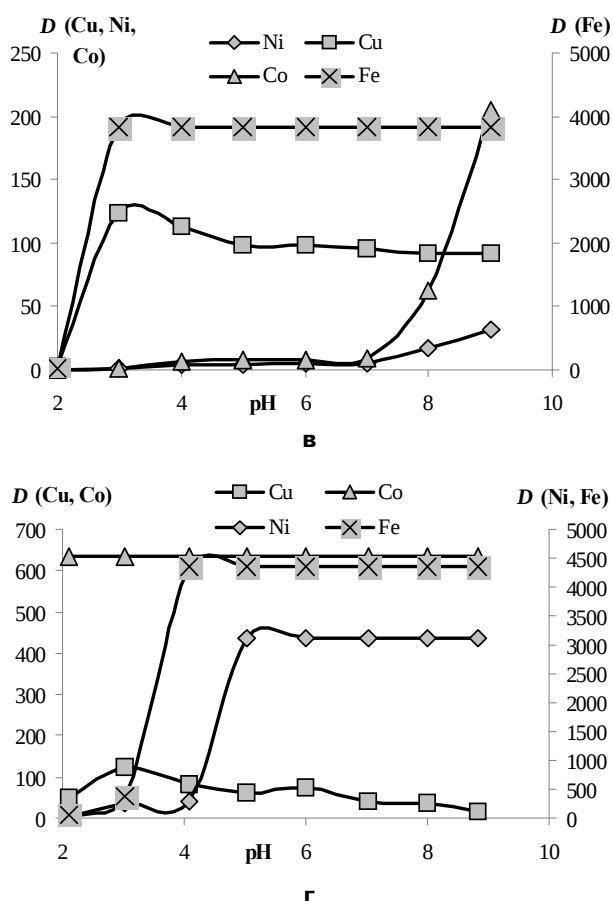


Рис.1. Зависимость степени извлечения E (а, б) и коэффициента распределения D (в, г) цветных металлов и железа от рН исходного раствора: а, в – ВК и ТЭА в керосине; б, г – ОК и ТЭА в керосине

Литература

1. Шуленина З.И., Багров В.В., Десятов А.В. и др. Вода техногенная. Проблемы, технологии, ресурсная ценность. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2015. – 401 с.
2. Касиков А.Г., Рыбин С.Г., Багрова Е.Г., Шарандо М.А. Экстракционное извлечение меди, кобальта и серной кислоты в технологии переработки сульфидной никель-кобальтовой массы // Новые подходы в химической технологии минерального сырья: Матер. 2-й Российской конф. с междунар. уч. (г. Санкт-Петербург, 2013). – Апатиты: Издательство Кольского научного центра РАН, 2013. – С.208-210.
3. Carter R.A. Copper hydromet enters the mainstream // Engineering & Mining Journal. – 1997. – V.198, №9. – Pp.26-30.
4. Kathryn C. Sole. Solvent Extraction in Modern Base-Metal Hydrometallurgy // 6th World Congress of Chemical Engineering. – Melbourne, 2001.
5. Радусhev А.В., Батуева Т.Д., Катаев А.В. Функционализированные трет-карбоновые кислоты Versatic экстрагенты металлов // Новые подходы в химической технологии минерального сырья: Матер. 2-й Российской конф. с междунар. уч. (г. Санкт-Петербург, 2013). – Апатиты: Издательство Кольского научного центра РАН, 2013. – С.246-248.

Коэффициент распределения по меди при экстракции ВК с ТЭА достигает максимального значения 124 при показателю рН исходного раствора, равном 3.0, при рН=4.0 его значение снижается до 113, при дальнейшем повышении рН от 4.0 до 9.0 он снижается до 92.4. При использовании ОК с ТЭА значение коэффициента распределения меди достигает максимального значения 125 при рН=3.0, но при возрастании рН до 9.0 снижается до 17.6.

Экстракция кобальта проходит стабильно во всем изученном диапазоне рН. Так, при использовании ОК с ТЭА, значение коэффициента распределения превышает 600 единиц. При экстракции смесью ВК с ТЭА в керосине при повышении рН от 3.0 до 9.0 его величина возрастает от 2.0 до 205.

Таким образом, для отделения железа из многокомпонентных сульфатных растворов, содержащих наряду с железом, медь, никель и кобальт, рекомендуется проводить экстракцию смесью ВК и ТЭА в керосине при рН = 2.0–3.0. При рН = 2.0 в рафинате остается 99.6% никеля и 89.2% кобальта и до 10% железа. При повышении рН до 3.0 ед. содержание железа в растворе снижается до 0.5 мг/л, меди до 4.0 мг/л. В рафинате остается 70% никеля и 60% кобальта от первоначального значения. Никель и кобальт максимально экстрагируются при рН = 9.0.

References

1. Shulenina Z.I., Bagrov V.V., Desyatov A.V. i dr. *Voda tekhnogennaya. Problemy, tekhnologii, resursnaya cennost'* [Technogenic water. Problems, technologies, resource value]. Moscow, MGTU im. N.E. Bauman Publ., 2015, 401 p.
2. Kasikov A.G., Rybin S.G., Bagrova E.G., Sharando M.A. *Ekstraktsionnoye izvlecheniye medi, kobal'ta i sernoy kisloty v tekhnologii pererabotki sul'fidnoy nikel'-kobal'tovoy massy* [Extraction extraction of copper, cobalt and sulfuric acid in the technology of processing sulfide nickel-cobalt mass]. *Novyye podkhody v khimicheskoy tekhnologii mineral'nogo syr'ya: Mater. 2-y Ros. konf. s mezhdunar. uch. (g. Sankt-Peterburg, 2013)* [New approaches in chemical technology of mineral raw materials: Mater. 2nd Rus. Conf. with int. uch. (St. Petersburg, 2013)]. Apatity, Kol'skii nauch. tsentr. RAS, 2013. – Pp.208-210.
3. Carter R.A. [Copper hydromet enters the mainstream]. *Engineering & Mining Journal*, 1997, vol.198, no.9, pp.26-30.
4. Kathryn C. Sole. [Solvent Extraktion in Modern Base-Metal Hydrometallurgy]. *6th World Congress of Chemical Engineering*. Melbourne, Australia, 2001.
5. Radushev A.V., Batueva T.D., Kataev A.V. *Funkcionalizirovannye tret-karbonavye kisloty Versatic ekstragenty metallov* [Functionalized tert-carboxylic acids Versatic metal extractants]. *Novyye*

6. Радусhev A.B., Батуева Т.Д., Ваулина В.Н., Катаев А.В. Новые N O-лиганды на основе карбоновых кислот *Versatic 10* как реагенты для экстракции меди (II) // Материалы V Международ. интернет-симп. по сорбции и экстракции (в процессах переработки минерального сырья) ISSE-2012.— Владивосток, 2012.— С.118-121.
7. Zela Tanlega Ichlas, Sunara Purwadaria. Solvent extraction separation of nickel and cobalt from a sulfate solution containing iron (II) and magnesium using versatic 10 // AIP Conference Proceedings.— 2017.— №1805.— P.030003.
8. GotFryd L., Pietek G., Szolomicki Z, Becker K. Neodecanoic acid as extractant of selected non-ferrous metals // Physicochem. Probl. Miner. Process.— 2015.— V.51, №2.— Pp.435-445.
9. Faxin Xiao, Yong Wang, Xiaoni Shen, Zheng Li, Jilska M. Perera, Geoffrey W. Stevens. Effect of SDS on kinetics for Co-Cyanex 272 complex in a neutral micellar phase // Hydrometallurgy.— 2017.— №167.— Pp.36-38.
10. Воропанова Л.А., Пухова В.П. Экстракция ионов меди, кобальта и никеля из водных растворов экстрагентом марки CYANEX 272 // Записки горного института.— 2018.— Т.233.— С.498-505.
11. Величко Л.Н. Экстракционное извлечение ионов меди (II) из сернокислых растворов смеси олеиновой кислоты и триэтаноламина // Неделя горняка.— 2001.— №10.
12. Воропанова Л.А., Кисиев Н.Т., Гагиева З.А. Экстракция ионов железа и меди смесью олеиновой кислоты и триэтаноламина в керосине // Вестник ДонНТУ.— 2016.— Т.4, №4.— С.10-14.
13. Хайнасова Т.С. Факторы, влияющие на бактериально-химические процессы переработки сульфидных руд // Записки Горного института.— 2019.— Т.235.— С.47-54.
14. Белова Т.П., Ершова Л.С., Ратчина Т.И. Экстракция цветных металлов и железа из сульфатных растворов // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал).— 2018.— №S57.— С.208-213.
15. Белова Т.П., Ратчина Т.И., Ершова Л.С. Экстракция ионов никеля, меди, кобальта и железа смесью триэтаноламина и версатиковой кислоты в керосине // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал).— 2018.— №S57.— С.154-161.
6. Radushev A.V., Batueva T.D., Vaulina V.N., Kataev A.V. *Novye N O-ligandy na osnove karbonovykh kislot Versatic 10 kak reagenty dlya ekstraktsii medi (II)* [New N O-ligands based on carboxylic acids *Versatic 10* as reagents for the extraction of copper (II)]. V *Mezhdunar. internet-simp. po sorbtzii i ekstraktsii ISSE-2012* [Proceedings of the V Intern. internet sim. on sorp-tion and extraction ISSE-2012]. Vladivostok, pp.118-121.
7. Ichlas Z.T., Purwadaria S. [Solvent extraction separation of nickel and cobalt from a sulfate solution containing iron (II) and magnesium using *Versatic 10*]. *AIP Conference Proceedings*, 2017, no.1805, p.030003. doi 10.1063/1.4974414.
8. GotFryd L., Pietek G., Szolomicki Z, Becker K. [Neodecanoic acid as extractant of selected non-ferrous metals]. *Physicochem. Probl. Miner. Process*, 2015, vol.51, no.2, pp.435-445.
9. Faxin Xiao, Yong Wang, Xiaoni Shen, Zheng Li, Perera J.M., Stevens G.W. [Effect of SDS on kinetics for Co-Cyanex 272 complex in a neutral micellar phase]. *Hydrometallurgy*, 2017, no.167, pp.36-38.
10. Voropanova L.A., Pukhova V.P. *Ekstraktsiya ionov medi, kobal'ta i nikelya iz vodnykh rastvorov ekstragentom marki CYANEX 272* [Extraction of copper, cobalt and nickel ions from aqueous solutions with an extractant of the CYANEX 272]. *Zapiski gornogo instituta* [Notes of Gorny Institute], 2018, vol.233, pp.498-505.
11. Velichko L.N. *Ekstraktsionnoye izvlecheniye ionov medi (II) iz sernokislykh rastvorov smes'yu oleinoy kisloty i trietanolamina* [Extraction extraction of copper (II) ions from sulfuric acid solutions with a mixture of oleic acid and triethanolamine]. *Nedelya gornyaka* [Miner's week], 2001 no.10.
12. Voropanova L.A., Kisiev N.T., Gagieva Z.A. *Ekstraktsiya ionov zheleza i medi smes'yu oleinoy kisloty i trietanolamina v kerosine* [Extraction of iron and copper ions with a mixture of oleic acid and triethanolamine in kerosene]. *Vestnik DonNTU* [Vestnik Donetsk National Technical University], 2016, vol.4, no.4, pp.10-14.
13. Khaynasova T.S. Factors affecting the bacterial-chemical processes of processing sulfide ores [Faktory, vliyayushchiye na bakterial'no-khimicheskiye protsessy pererabotki sul'fidnykh rud]. *Zapiski gornogo instituta* [Notes of Gorny Institute], 2019, vol.235, pp.47-54.
14. Belova T.P., Ershova L.S., Ratchina T.I. *Ekstraktsiya tsvetnykh metallov i zheleza iz sul'fatnykh rastvorov* [Extraction of non-ferrous metals and iron from sulfate solutions]. *Gornyy informatsionno-analiticheskii byulleten'* [Mining informational and analytical bulletin], 2018, no.S57, pp.208-213.
15. Belova T.P., Ratchina T.I., Ershova L.S. *Ekstraktsiya ionov nikelya, medi, kobal'ta i zheleza smes'yu trietanolamina i versatikovoy kisloty v kerosine* [Extraction of nickel, copper, cobalt and iron ions with a mixture of triethanolamine and versatic acid in kerosene]. *Gornyy informatsionno-analiticheskii byulleten'* [Mining informational and analytical bulletin], 2018, no.S57, pp.154-161.

Авторы выражают благодарность компании «НЕО КЕМИКАЛ» за предоставление версатиковой кислоты *Versatic (TM) Acid 10 (Hexion) (BK)* для проведения экспериментальных исследований.