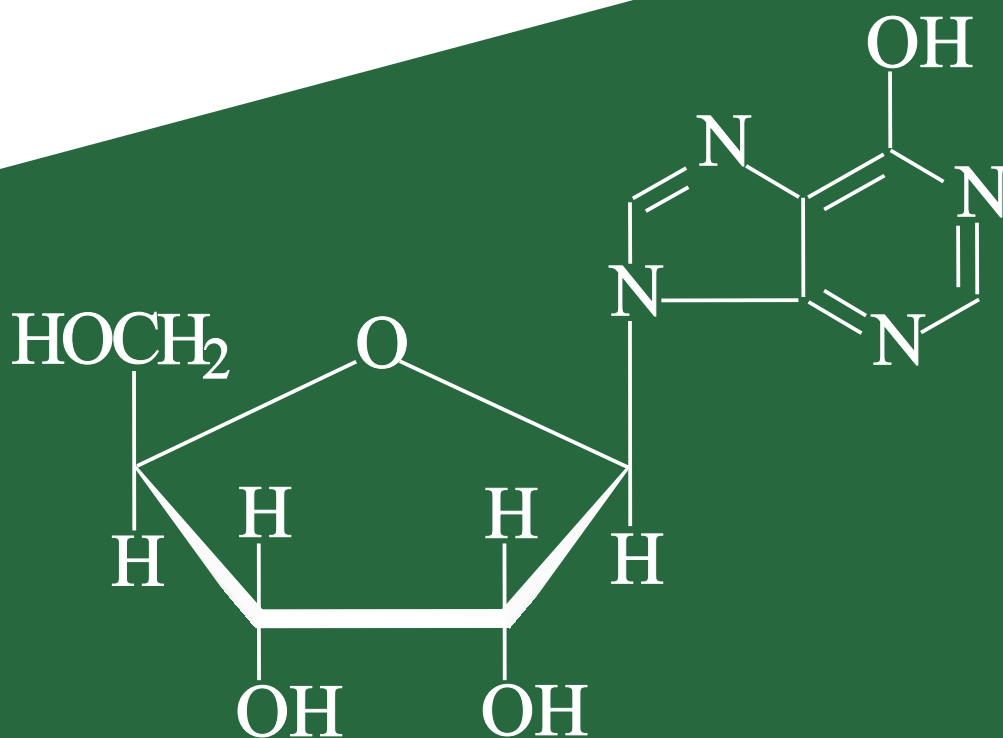




12+

ISSN 0869-8406

БАШКИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ



Том 30 № 2 2023

12+ БАШКИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Основан в 1993 г.

Выходит 4 раза в год

УЧРЕДИТЕЛИ:

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

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

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

ИЗДАТЕЛЬ:

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

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

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

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

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

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

РЕДКОЛЛЕГИЯ

НАТАЛИНИ Бенедетто – профессор Университета Перуджа, Италия

ИЛИШ Иштван – руководитель института фармацевтического анализа Университета Сегед, Венгрия

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

РЕДАКЦИЯ

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

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

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

ISSN 0869-8406

Журнал распространяется по подписке.

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

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

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

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

Сайт журнала: **www.bcj.rusoil.net.**

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

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

e-mail: reaktiv2003@mail.ru.

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

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

Подписано в печать 30.06.2023. Дата выхода в свет 14.07.2023.

Формат 60x84 ¹/₈. Усл. печ. л. 15,0. Тираж 500 экз. Заказ №94.

Содержание

Contents

Раздел 1.4.3.

- Алиева С. Т.
Диеновый синтез на основе пиперилена
- Новоторжина Н. Н., Суджаев А. Р., Кязимзаде Ш. К.,
Мамедова А. Х., Гахраманова Г. А.,
Кулиева Г. М., Мустафаева Е. С.
**Бутоксиметиламинобензолсульфамид как антимикробная
присадка к смазочно-охлаждающим жидкостям**

Фролова К. С., Зосим Т. П., Ахмерова А. В., Рамазанов И. Р.
**Катализируемая $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}]$
реакция бинора-S с органическими нитрилами
в условиях микроволновой активации**

Раздел 1.4.9.

- Красовицкая И. А., Холодаева С. В., Котова Н. В.
**Сорбция кокарбоксилазы в статических условиях
на сорбентах различной структуры**
- Киселева С. В., Насибуллина Э. Р., Аминева Д. М.,
Гарифуллина А. Д., Руднева Н. Н., Халимова Л. Х.
**Оптимизация условий синтеза и оценка
деструктивного потенциала лакказы
гриба *Fomes fomentarius* ВКПМ F-1531**

Раздел 1.4.12.

- Баулин О. А.
**Результаты и достижения исследований
по направлению «Химия новой экономики»**
- Доломатов М. Ю., Запорин В. П., Доломатова М. М.,
Паймурзина Н. Х., Ковалева Э. А.,
Бурангулов Д. З., Кузнецов И. Г.
**Разработка новых направлений оценки выхода
и качества нефтяного углерода с применением электронной
феноменологической спектроскопии**
- Везилов И. Р., Теляшев Э. Г.
Низкоуглеродная технология создания вакуума
- Куляшова И. Н., Бадикова А. Д., Сидельников А. В.,
Мустафин А. Г., Сафина А. Р.
**Исследование возможности получения реагента
нефтегазодобычи на основе природных
и синтетических полимеров**
- Кичатов К. Г., Просочкина Т. Р., Хамадалиев Р. Ф.,
Суважбаева С. Ф., Митюкова А. В.
**Применение цифровых инструментов для создания
полимеров с заданными свойствами**
- Раскильдина Г. З., Борисова Ю. Г., Султанова Р. М.,
Даминев Р. Р., С. С. Злотский
**Разработка и получение биологически активных препаратов
на основе нефтехимических соединений-платформ**

Органическая химия

- Aliyeva S. T.
Diene Synthesis Based on Piperylene
- Novotorzhina N. N., Sudzhaev A. R., Kyazimzade K. Sh.,
Mammadova A. Kh., Gakhramanova G. A.,
Kulieva G. M., Mustafaeva Ye. S.
**Butoxymethylaminobenzenesulfamide as an Antimicrobial
Additive in Lubricating and Cooling Liquids**
- Frolova K. S., Zosim T. P., Akhmerova A. V., Ramazanov I. R.
 **$[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ -Catalyzed
Reaction of Binor-S With Organic Nitriles
in Microwave Activation Conditions**

Биоорганическая химия

- Krasovitskaya I. A., Kholodaeva S. V., Kotova N. V.
**Sorption of Cocarboxylase by Various Sorbents
in Static Conditions**
- Kiseleva S. V., Nasibullina E. R., Amineva D. M.,
Garifullina A. D., Rudneva N. N., Khalimova L. Kh.
**Optimization of Conditions of Synthesis and Evaluation
of Destructive Potential of Laccase
From *Fomes fomentarius* VKPM F-1531**

Нефтехимия

- Baulin O. A.
**Results and achievements of research
in the field of «Chemistry of the New Economy»**
- Dolomatov M. Yu., Zaporin V. P., Dolomatova M. M.,
Paymurzina N. Kh., Kovaleva E. A.,
Burangulov D. Z., Kuznetsov I. G.
**Development of New Directions for Assessing the Yield
and Quality of Petroleum Carbon Using Electronic
Phenomenological Spectroscopy**
- Vezirov I. R., Telyashev E. G.
Low-Carbon Vacuum Technology
- Kulyashova I. N., Badikova A. D., Sidelnikov A. V.,
Mustafin A. G., Safina A. R.
**Investigation of the Possibility of Obtaining Oil and Gas
Production Reagent Based on Natural
and Synthetic Polymers**
- Kichatov K. G., Prosochkina T. R., Khamadaliev R. F.,
Suvazhbaeva S. F., Mityukova A. V.
**Search and Explore Chemical Information of Polymers with
Specified Properties Using Digital Instruments**
- Raskildina G. Z., Borisova Yu. G., Sultanova R. M.,
Daminev R. R., Zlotskii S. S.
**Development and Obtaining of Biologically Active Preparations
Based on Petrochemical Compounds-Platform**

Содержание

Contents

Раздел 1.4.12.

Алиева Ф. Х., Джафаров Р. П.,
Мамедова Г. Ф., Исрафилова К. О.
**Оптимизация вязкостно-температурных свойств
композиций на основе сложных эфиров
дикарбоновых кислот**

70 Alieva F. Kh., Jafarov R. P.,
Mammadova G. F., Israfilova K. O.
**Optimization of Viscosity and Temperature
Properties of Compositions Based
on Dicarboxylic Acid Esters**

Раздел 2.6.10.

Хамадалиев Р. Ф., Просочкина Т. Р.,
Кичатов К. Г., Хамадалиева Г. М.
**Совершенствование процесса получения
полиуретан-полиизоциануратных композитов**

74 Khamadaliyev R. F., Prosochkina T. R.,
Kichatov K. G., Khamadaliyeva G. M.
**Improvement of the Process of Obtaining
Polyurethane-Polyisocyanurate Composites**

Раздел 2.6.12.

Антонов С. А., Поздняков В. В., Кутеева С. Г.,
Матвеева А. И., Пронченков И. А.,
Тюкилина П. М., Бартко Р. В.
**Влияние отбора дистиллятных фракций
из нафтенно-ароматической нефти на качество
окисленных дорожных битумов PG марок**

78 Antonov S. A., Pozdnyakov V. V., Kuteeva S. G.,
Matveeva A. I., Pronchenkov I. A.,
Tyukilina P. M., Bartko R. V.
**Influence of Increasing the Selection of Distillate Fractions
from Tars of Heavy Napthenic Aromatic Oils on the Quality
of Oxidized Road Bitumens of PG Grades**

Джумаев Ш. Ш., Сахабутдинова Г. Н., Станкевич К. Е.
**Синтез некоторых гетероциклических соединений
на основе спиртов и исследование их влияния
на смазывающую способность дизельного топлива**

85 Dzhumaev Sh. Sh., Sakhabutdinova G. N., Stankevich K. E.
**Synthesis of Some Alcohols-Based Heterocyclic Compounds
and Investigation of Their Influence
on the Lubricability of Diesel Fuel**

Раздел 2.6.13.

Процессы и аппараты химических технологий

Аяшева А. С., Пояркова Е. В.
**Извлечение оксида магния при выщелачивании
магнезильного сырья с использованием угольной кислоты**

89 Ayasheva A. S., Poyarkova E. V.
**Extraction of Magnesium Oxide During the Leaching
of Magnesians Raw With the Use of Carbonic Acid**

Бронникова А. А., Курочкин А. В.,
Борисова А. С., Хафизова С. Р.
**Оптимизация степени извлечения тяжелых компонентов
из попутного нефтяного газа при промышленной подготовке**

97 Bronnikova A. A., Kurochkin A. V.,
Borisova A. S., Khafizova S. R.
**Optimization of the Degree of Recovery of Heavy Components
from Associated Petroleum Gas During Field Treatment**

Раздел 1.4.2

Аналитическая химия

Галияхметова Э. Х., Низамова А. А., Кудашкина Н. В.,
Хасанова С. Р., Булгаков Т. В.
**Валидация методики количественного определения
флавоноидов в траве *Gynostemma Pentaphyllum***

106 Galiakhmetova E. Kh., Nizamova A. A., Kudashkina N. V.,
Khasanova S. R., Bulgakov T. V.
**Validation of the Method of Quantitative Determination
of Flavonoids in the Herb of *Gynostemma Pentaphyllum***

Раздел 1.4.1.

Неорганическая химия

Годунов Е. Б., Горичев И. Г., Беренгартен М. Г.,
Артамонова И. В., Крамер С. М.
**Термодинамические расчеты процессов растворения
оксидов марганца в растворах серной кислоты**

111 Godunov E. B., Gorichev I. G., Berengarten M. G.,
Artamonova I. V., Kramer S. M.
**Thermodynamic Calculations of the Processes
of Dissolution of Manganese Oxides in Sulfuric Acid Solutions**

Сурков В. Н.
**Тенденции химической модификации
гидратационных материалов естественного твердения**

116 Surkov V. N.
**Trend of Chemical Modification
of Naturally Cured Hydration Materials**

С. Т. Алиева (к.х.н., в.н.с.)

ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ НА ОСНОВЕ ПИПЕРИЛЕНА

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

Министерства науки и образования Азербайджанской Республики, лаборатория «Циклоолефины»
Республика Азербайджан, AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: aliyevasadagat1950@mail.ru

S. T. Aliyeva

DIENE SYNTHESIS BASED ON PIPERYLENE

*Y. H. Mamedaliyev's Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education
30, Prospekt Khodzhaly Str., AZ1025, Baku, Republic of Azerbaijan; e-mail: aliyegasadagat1950@mail.ru*

Представлен анализ результатов научных исследований в области применения пиперилена в реакции диенового синтеза и определения областей использования полученных продуктов, осуществленных в последние десятилетия. Показаны основные закономерности реакции диеновой конденсации с участием пиперилена, изучено влияние различных параметров реакции на стерео-, региоселективность, а также химический и оптический выходы синтезированных аддуктов. В частности, были проведены исследования по использованию пиперилена в его смеси с изопреном, выделенной из C_5 фракции жидких продуктов пиролиза. Для этого полученную смесь алифатических 1,3-диенов ряда C_5 использовали в качестве диена в реакции Дильса-Альдера (Д-А) с диенофилами малеинового ряда (малеиновый ангидрид, моноэфиры малеиновой кислоты). Полученные аддукты были испытаны в качестве антимикробных препаратов в отношении грам-положительных (золотистый стафилококк), грам-отрицательных (кишечная палочка, синегнойная палочка) бактерий, а также грибов рода Кандида. Показано наличие высокой антимикробной и антифунгальной активности синтезированных соединений, что позволяет рекомендовать для применения их в качестве местных антисептических препаратов.

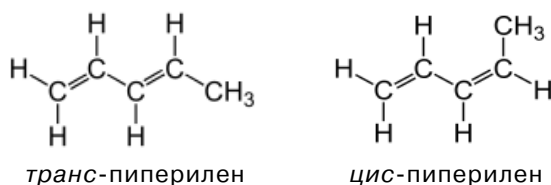
Ключевые слова: аддукты; диеновый синтез; пиперилен; реакция Дильса-Альдера.

Пиперилен является одним из важнейших сырьевых ресурсов в современном органическом и нефтехимическом синтезе, поскольку находит самое широкое применение в различных отраслях промышленности при производстве ряда ценных химических соединений ¹.

Известно, что пиперилен существует в виде двух пространственных изомеров:

In the presented work, the analysis of the results of scientific research in the field of the use of piperylene in the reaction of diene synthesis and the determination of the areas of use of the obtained products carried out in recent decades was carried out. The main regularities of the reaction of diene condensation with the participation of piperylene are shown, the influence of various reaction parameters on the stereo- and regioselectivity, as well as the chemical and optical yields of the synthesized adducts, is studied. In particular, studies were carried out on the use of piperylene in its mixture with isoprene, isolated from the C₅ fraction of liquid pyrolysis products. For this, the resulting mixture of aliphatic 1,3-dienes of the C₅ series was used as a diene in the D-A reaction with maleic dienophiles (maleic anhydride, maleic acid monoesters). The resulting adducts were tested as antimicrobial agents against gram-positive (*Staphylococcus aureus*), gram-negative (*E. coli*, *Pseudomonas aeruginosa*) bacteria, as well as fungi of the genus *Candida*. The presence of high antimicrobial and antifungal activity of the synthesized compounds was shown, which makes it possible to recommend them for use as local antiseptic preparations.

Key words: adducts; Diels-Alder reaction; diene synthesis; piperylene.



Пиперилен используется в различных химических реакциях. В настоящей статье показаны результаты исследований в области применения пиперилена в реакциях диенового синтеза. Так, в

Дата поступления 07.12.22

одной из первых работ² в этой области была подробно исследована реакция диенового синтеза *цис*- и *транс*-изомеров пиперилена с малеиновым ангидридом и фумаровой кислотой, а также изучена стереохимия реакции и конфигурация полученных аддуктов.

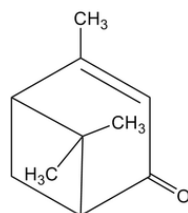
В работе³ влияние замещения бора в реакциях Дильса-Альдера (Д-А) винилборанов и *транс*-пиперилена было исследовано с помощью компьютерного исследования, выполненного методом V3LYP/6-31G*. Для изучения реакционной способности и закономерностей регио- и стереоселективности были выбраны четыре винилборана с различными электронными и стерическими свойствами. Показано, что в целом расчеты для реакций с *транс*-пипериленом хорошо согласуются с экспериментальными результатами (табл. 1)

Таблица 1

Сравнение расчетных и экспериментальных значений стерео- и региоселективности реакций Д-А *транс*-пиперилена с некоторыми винилборанами

Винилбораны	Стереоселективность		Региоселективность	
	эксп.	выч.	эксп.	выч.
CH ₂ =CH-BMe ₂	90:10	93:7	50:50	56:44
CH ₂ =CH-BCl ₂	92:8	97:3	2:98	10:90
CH ₂ =CH-B(CH=CH ₂) ₂	90:10	91:9	49:51	89:11

Термические и катализируемые реакции Дильса-Альдера (+)-аповербенона с (*E*)-пипериленом и некоторыми другими 1,3-диенами рассмотрены в работе⁴. Сообщается о структурном анализе с помощью ¹H и ¹³C-ЯМР-спектроскопии, и обсуждается *син-анти*- и *эндо-экзо*-диастереоселективность реакций.



(+)-аповербенон (монотерпен)

В работе⁵ было проведено исследование микроволнового воздействия на реакцию Д-А *n*-бензохинонов: тимохинона, 2,5-диметил-*n*-бензохинона и 2,6-диметил-*n*-бензохинона с некоторыми диенами, в том числе и *транс*-пипериленом. Эти реакции также проводились в обычных термических условиях и при катализе кислотой Льюиса SnCl₄ для сравнения результатов. Показано, что в ходе реакций Д-А между *n*-бензохинонами и диенами наблюдалось сокращение времени реакции, получение более высоких выходов и меньшее образование побочных продуктов, по сравнению с

результатами тех же реакций, проведенных в обычных термических условиях и в каталитических условиях в присутствии SnCl₄.

В другой работе этих авторов⁶ проведены исследования реакций Д-А *n*-бензохинонов: 2,5-диметил-*n*-бензохинона, 2,6-диметил-*n*-бензохинона и тимохинона с диенами (циклопентадиен, 2,3-диметил-1,3-бутадиен, изопрен, *транс*-пиперилен и 1-винилциклогексен) в условиях катализа с использованием в качестве катализатора смеси аэросила – диоксид кремния и хлорид железа (III). Используемое количество диоксида кремния было эквимольным по отношению к *n*-бензохинонам, а хлорид железа применяли в каталитических количествах 4 и 10 % мол. В этих условиях катализа наблюдалось сокращение времени реакции и значительное увеличение выхода для всех исследованных реакций Д-А по сравнению с результатами, полученными при проведении тех же реакций при комнатной температуре и в отсутствие катализа. В случае реакции Д-А 2,6-диметил-*n*-бензохинона с несимметричными диенами: изопреном, *транс*-пипериленом и 1-винилциклогексеном в каталитических условиях наблюдали обращение региоселективности этих реакций по сравнению с региоселективностью, полученной для этих реакций, проведенных в отсутствие катализа.

Сообщается⁷ о расчетах теории функционала плотности, которые исследуют, как хиральный сульфинильный заместитель контролирует стереоселективность реакций Д-А 2-*n*-толилсульфинилбензохинона с двумя реакционноспособными диенами – циклопентадиеном и *транс*-пипериленом. Стереоселективность π -граней варьируется в зависимости от диена (циклопентадиен или *транс*-пиперилен) и от присутствия или отсутствия катализатора ZnBr₂. Отмечается, что стереоселективность контролируется стерическими эффектами и нековалентными (CH- π) взаимодействиями. Расчеты показывают, что активный диенофил в реакциях, катализируемых ZnBr₂, скорее всего, представляет собой комплекс диенофила и катализатора в соотношении 1:2, а не комплекс в соотношении 1:1, как это принято считать (рис. 1).

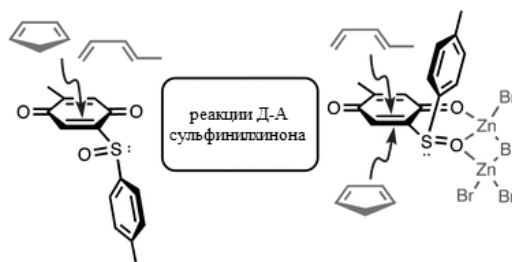


Рис. 1. Вероятный механизм реакции диенового синтеза с участием сульфинилхинона и *транс*-пиперилена (циклопентадиена)

В статье⁸ представлены результаты компьютерного исследования на уровне теории MP2/6-31G* влияния заместителей на реакционную способность, регио- и стереоселективность реакций Д-А некоторых замещенных циклобутенонов с циклическими и ациклическими диенами. Было обнаружено, что реакция Д-А малеинового ангидрида кинетически гораздо более осуществима, чем реакция циклобутенона, при этом барьер активации первой реакции более чем в три раза выше, чем у последней, что указывает на то, что малеиновый ангидрид является гораздо лучшим диенофилом, чем циклобутенон, что, в свою очередь, означает, что для циклических диенофилов напряжение кольца не является доминирующим фактором, контролирующим кинетику реакции Д-А, как предполагалось в другой работе. Было обнаружено, что все реакции Д-А циклобутенонов следуют асинхронному согласованному механизму реакции. В реакциях исходного (незамещенного) циклобутенона с 1,3-бутадиеном и цикlopентадиеном кинетически наиболее предпочтительным является *эндо*-путь на 2.24 и 1.64 ккал/моль соответственно. Однако в реакциях 4,4-дизамещенных циклобутенонов *экзо*-путь становится наиболее

предпочтительным в реакциях как с 1,3-бутадиеном, так и с цикlopентадиеном, за исключением CN-замещенного циклобутенона, где *эндо*-путь по-прежнему остается наиболее предпочтительным. В реакциях *транс*-пиперилена с замещенными циклобутенонами кинетически наиболее предпочтительным является *мета-эндо*-положение. В реакциях изопрена с замещенными циклобутенонами *пара-эндо*-замещение дает самые низкие активационные барьеры и, следовательно, наиболее благоприятную кинетику реакции. На рис. 2 приведена схема реакции Д-А *транс*-пиперилена с замещенными циклобутенонами.

На основе компьютерных расчетов авторы представили структуру оптимальных переходных состояний для реакций Д-А *транс*-пиперилена с замещенными циклобутенонами (рис. 3).

Также авторы приводят значения энергетических барьеров для этих реакций в зависимости от природы заместителей X, Y (табл. 2).

Изучен механизм реакции Д-А 4,4-диметил-2-циклогексенона с некоторыми 1,3-диенами, в том числе и пипериленом⁹. Выходы и условия реакции показаны в табл. 3.

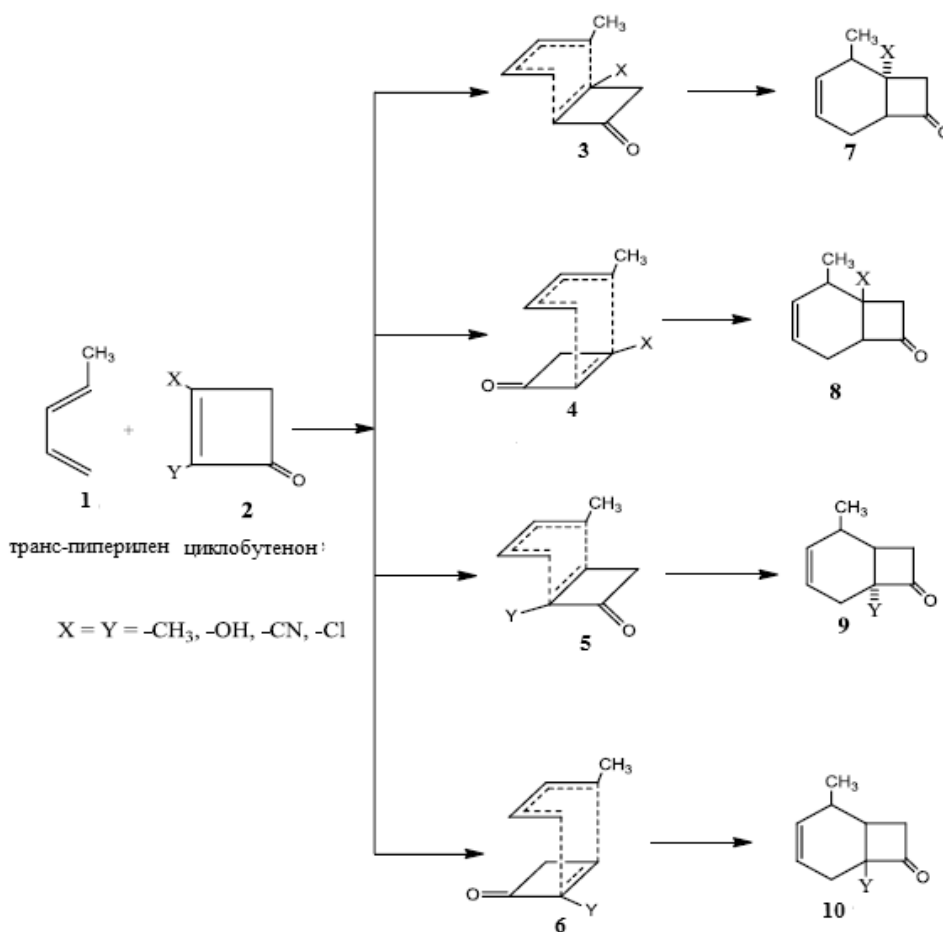


Рис. 2. Механизм и геометрические параметры реакции диенового синтеза с участием *транс*-пиперилена и циклобутенона

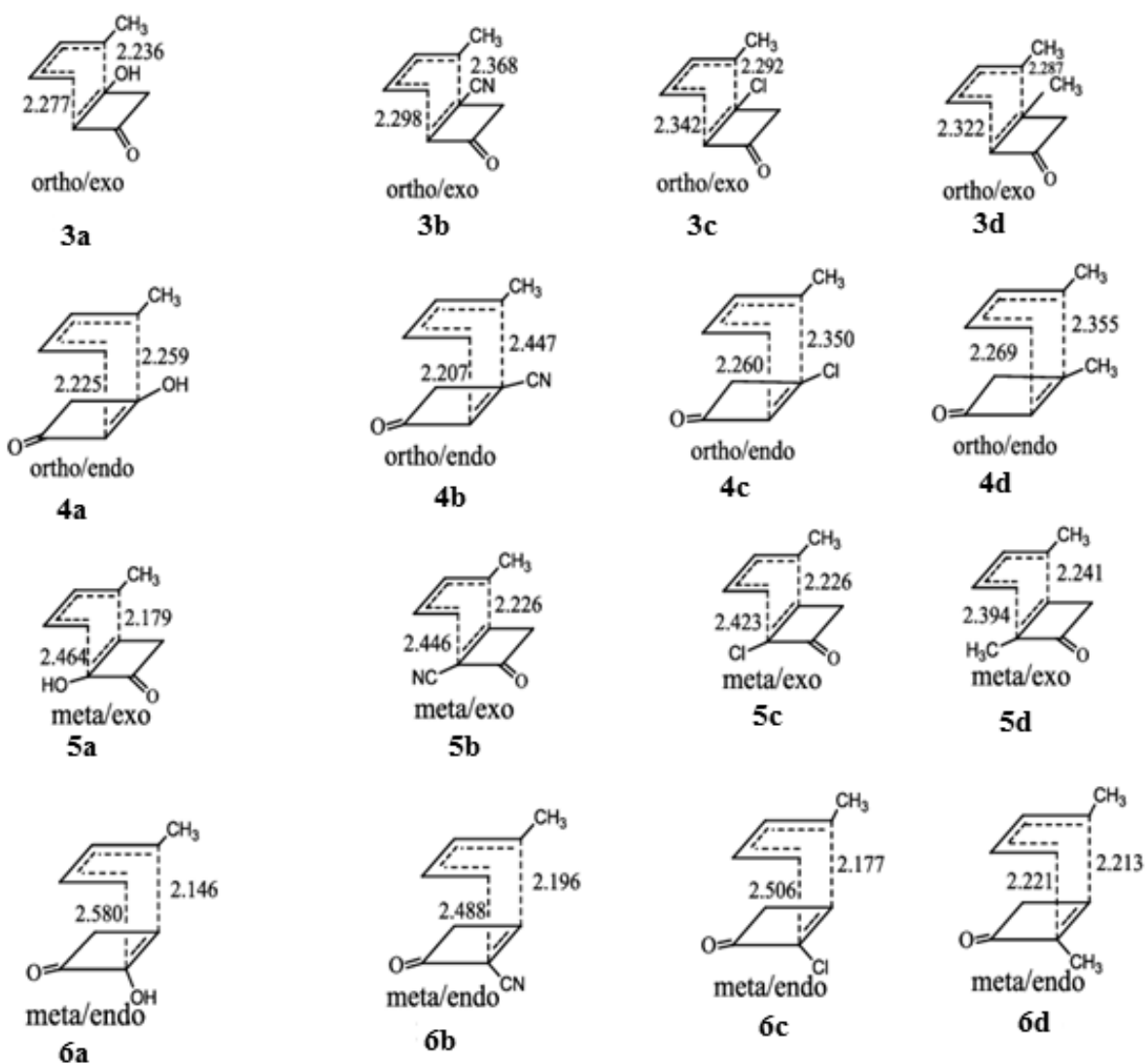


Рис. 3. Структура переходных состояний реакции диенового синтеза с участием транс-пиперилена и цикlobутенoна

Таблица 2
Влияние заместителей на структуру переходного состояния в реакциях Д-А транс-пиперилена с замещенными цикlobутенoнами

Заместители	Орто-эндо	Орто-экзо	Мета-эндо	Мета-экзо
-CH ₃	+11.80	+11.42	+7.18	+9.32
-OH	+15.56	+14.71	+3.76	+10.37
-CN	+2.66	+4.05	+2.81	+4.68
-Cl	+10.65	+10.70	+4.91	+10.40

Таблица 3
Выходы и условия реакции Д-А 4,4-диметилциклогексенона с некоторыми 1,3-диенами

Диен	Продолжительность реакции, сут	Выход аддукта, %
Изопрен (7)	22	61
Бутадиен (8)	22	26
Пиперилен (1)	8	69
1,3-Диметилбутадиен (9)	7	20
Винилциклогексен (10)	5	67

Авторы отмечают удобный путь к 4,4-диметил-декалонам.

Исследована реакция Д-А пиперилена с метил- α -ацетоксиакрилатом¹⁰. Отмечается, что реакция дает высокий выход (~80%) аддукта преимущественно (>93%) орто-ориентации. Авторы сообщают, что полученные результаты не согласуются с выводами, основанными на электронных теориях.

В работе¹¹ сулфинилхинонимин был синтезирован в 3 стадии из N-(*трет*-бутоксикарбонил)-*n*-анизидина (региоселективное сулфинилирование, *m*-CPBA и окисление Pb(OAc)₄). Изучена реакция Д-А этого соединения с цикlopентадиеном и транс-пипериленом. Показано, что с цикlopентадиеном реакция протекает по двойным связям C₂-C₃ или C₅-C₆ в зависимости от условий эксперимента с полной эндо-селективностью и высокой π -фациальной диастереоселективностью с образованием нескольких аддуктов. Циклоприсоединение с транс-пипериленом про-

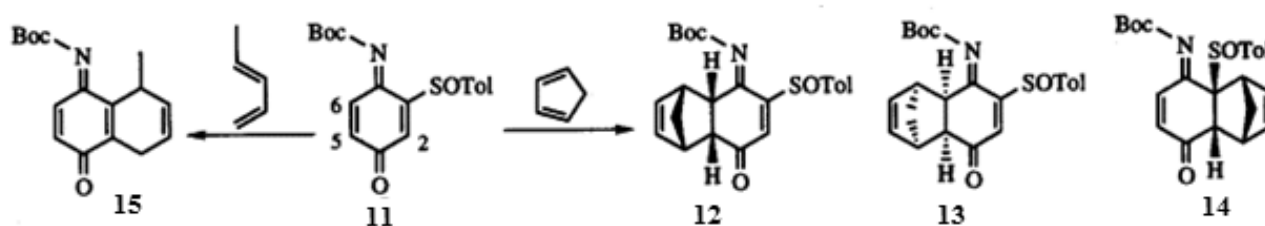


Рис. 4. Механизм реакции диенового синтеза с участием *транс*-пиперилена и сульфенилхинонимина

исходит исключительно по сульфенилзамещенной диенофильной двойной связи C₂–C₃ с образованием аддукта 11 (рис. 4).

Изучена реакционная способность, региоселективность, *эндо-экзо*-селективность и диастереолицевая селективность реакции Д-А 2-циклогексенонов с различными 1,3-диенами, в том числе с пипериленом, катализируемая кислотами Льюиса¹². Результаты исследований представлены в табл. 4

Таблица 4

Эндо-экзо-селективность аддуктов реакции Д-А пиперилена с замещенными 2-циклогексенонами

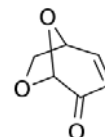
Диенофил	Син-аддукт, %		Анти-аддукт, %		Эндо, %
	эндо	экзо	эндо	экзо	
Карвон	4	1	71	24	75
2,6-диметил-2-циклогексенон	50	15	25	10	75
2,4-диметил-2-циклогексенон	40	9	39	12	79

В работе¹³ исследовано влияние давления и температуры на изомерный состав аддуктов диеновой конденсации *транс*-пиперилена с метилакрилатом. Показано, что *цис*-переходные состояния обладают меньшими значениями объема, энтропии и энергии по сравнению с соответствующими *транс*-состояниями; *орто*-изомеры характеризуются более низкими значениями энтропии и энергии переходных состояний по сравнению с *мета*-изомерами. Различия в объемах и энтропиях переходных состояний использовались для рассмотрения структуры последних; полученные результаты согласуются с циклической структурой переходных состояний. Сделан вывод, что переходное состояние, по-видимому, имеет структуру, более близкую к «плоскопараллельной» модели предреакционного комплекса, чем к структуре аддукта. Сообщается, что определяющее влияние на структурно-стерическое направление реакции оказывают электронные, а не стерические факторы.

Сообщается¹⁴, что антители были получены для бициклического аналога переходного состояния реакции Д-А между пипериленом и арилнитрозодиенофилом Ar–N=O. Одно из антителей (309-

1G7) показало хорошее ускорение реакции между *цис*-пипериленом и 4-нитрозо-N-пропилбензамид с $K_{cat} = 2618$. Более того, то же самое антители показало превосходную региоселективность (>95%), «направляя» реакцию в сторону образования целевого продукта. Исследования энантиоселективности катализируемой реакции показали, что образование этого продукта протекает с 82% *ee*. Более того, добавление свободного гаптена полностью ингибирует всю активность антителя, что демонстрирует протекание реакции в активном центре антителя.

Реакция Д-А левоглюкозенон с пипериленом, катализируемая ZnCl₂, протекает регио- и стереоселективно с образованием *син-цис*-аддукта, тогда как термическая реакция дает эпимерную смесь соединения *син-цис*-аддукта с *син-транс*-аддуктом в соотношении 4:1¹⁵.



левоглюкозенон

Расчеты *ab initio* и DFT были выполнены для изучения происхождения регио- и стереоселективности реакций Д-А диалкилвинилборанов с замещенными диенами¹⁶. Энергии B3LYP/6-31G переходных структур для реакций диметилвинилборана и винил-9-BBN с *транс*-пипериленом и изопреном дали расчетные отношения, которые очень хорошо согласуются с экспериментальными значениями. Неклассические углерод-борные [4+3] вторичные орбитальные взаимодействия, по-видимому, объясняют высокую *эндо*-стереоселективность этих реакций. Однако эти взаимодействия становятся менее важными, когда увеличивается объем алкильных групп, связанных с бором. Как *эндо*-, так и *экзо*-переходные структуры для реакций диметилвинилборана и винил-9-BBN имеют классический [4+2] характер. Показано, что аномальная *мета*-региоселективность реакции Д-А винил-9-BBN с *транс*-пипериленом в основном обусловлена стерическими эффектами.

1-Фенилселено-2-(*n*-толуолсульфонил)-этин является эффективным диенофилом и дипольрофилом¹⁷. Он подвергался легким реакциям Д-А с различными диенами с получением вицинальных сульфон- и селенид-функционализированных 1,4-циклогексадиенов. Неожиданная региохимия, противоположная той, что получается с простыми ацетиленовыми сульфонами, наблюдалась для нескольких несимметричных диенов, содержащих метильные или метоксизаместители в 1-м или 2-м положении. Циклоаддукты Д-А, полученные в результате реакции исходного диенофила с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном и 1,3-циклогексадиеном, легко превращались в соответствующие β -кетосульфоны и кетоны, таким образом превращая диенофил в синтетический эквивалент *n*-толуолсульфонилкетена и кетена соответственно. Катализируемое основаниями отщепление TsOH из циклоаддукта Д-А, полученного с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном, дает соответствующий арилфенилселенид, а аддукт из пиперилена подвергается окислению до его селеноксида с последующей реакцией типа Пуммерера с получением 2-(фенилселено)-3-(*n*-толуолсульфонил)толуола (рис. 5). Реакция бициклического продукта Д-А, полученного из 1,3-циклогексадиена, с MeCu(SePh)Li приводит к замещению фенилселеногруппы метильной группой, тогда как аналогичная обработка моноциклического аддукта, полученного из пиперилена, приводит к удалению PhSeH и ароматизации.

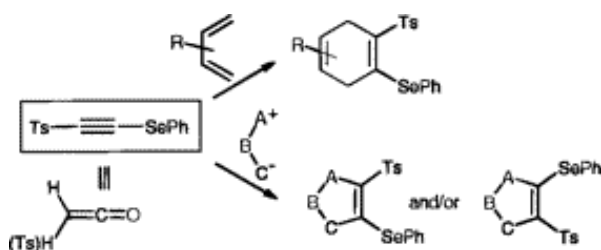


Рис. 5. Реакция диенового синтеза пиперилена с некоторыми диенофилами

В патенте¹⁸ описаны способы получения циклогексенов с использованием кислотных ионных жидкостей Льюиса, включающие стадии подачи в реактор α,β -ненасыщенного карбонилдиенофила, 1,3-диена, и кислотной ионной жидкости

Льюиса; и взаимодействие α,β -ненасыщенного карбонилдиенофила с 1,3-диеном с образованием замещенного циклогексенового продукта. Отмечается, что α,β -ненасыщенный карбонилдиенофил может представлять собой мезитилоксид, 1,3-диен может представлять собой пиперилен и кислотная ионная жидкость Льюиса может представлять собой $\text{AlCl}_3[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$; $\text{AlCl}_3[\text{C}_8\text{mim}]\text{Cl}$ или их смеси.

В другом патенте¹⁹ показан аналогичный способ получения производных циклогексенов на основе пиперилена (рис. 6).

Описаны синтез, характеристика и каталитическая активность комплексов пиридин(диимин)-железа, пиперилена и изопрена²⁰. Эти диеновые комплексы являются подходящими предкатализаторами для селективного кросс-[2+2]-циклоприсоединения бутадиена или (*E*)-пиперилена к этилену и α -олефинам и для 1,4-гидровинилирования изопрена этиленом. В первом случае кинетический анализ показал, что диамагнитный комплекс η^4 -пиперилен находится в состоянии покоя перед определяющей скоростью окислительной циклизации. Эксперименты ^1H ЯМР и EXSY при переменной температуре установили, что диеновый обмен из диамагнитных комплексов $18e^-$ быстро происходит в растворе при температуре окружающей среды по диссоциативному механизму. Твердотельная структура комплекса была определена с помощью рентгеноструктурного анализа монокристалла и подтвердила *s-транс*-координацию монозамещенного 1,3-диена. Обсуждаются возможные взаимосвязи между лиганд-контролируемой координационной геометрией диена, дентичностью металлоцикла и хемоселективностью опосредованных железом реакций циклоприсоединения (рис. 7).

Схема реакции Д-А пиперилена с производными этилена в присутствии комплексов железа, выход и диастереоселективность полученных аддуктов показаны на рис. 8.

Изучена реакция Д-А с участием пиперилена и метилакрилата в условиях отсутствия катализатора и в присутствии катализатора AlCl_3 ²¹. Показано образование кинетически контролируемой смеси четырех изомеров. Отличие катализируемой и некатализируемой реакций Д-А представлены в табл. 5.

Таблица 5

Различие между катализируемой и некатализируемой реакцией Д-А между пипериленом и метилакрилатом

Условия реакции	Катализируемая	Некатализируемая		
Температура, °C	10-20	25	120	120
Пиперилен, моль	1.47	0.2	0.3	0.56
Метилакрилат, моль	1.47	0.16	0.3	0.78
Время, ч (сут)	3	70 (сут)	7 (ч)	6 (ч)
Выход, %	50	39	53	52

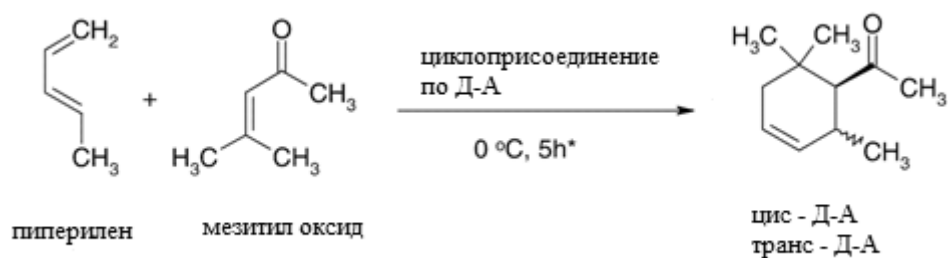


Рис. 6. Механизм и влияние параметров реакции диенового синтеза с участием пиперилена и мезитил оксида на выход аддукта

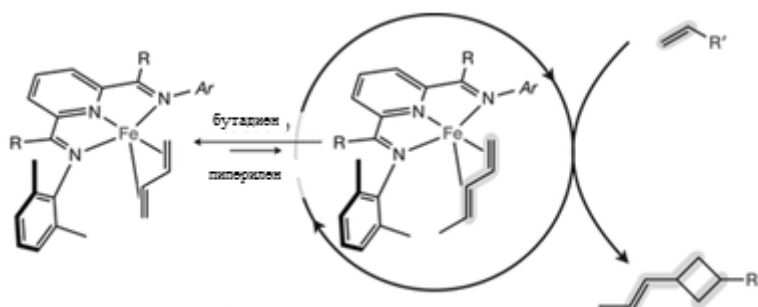


Рис. 7. Механизм и геометрия реакции диенового синтеза

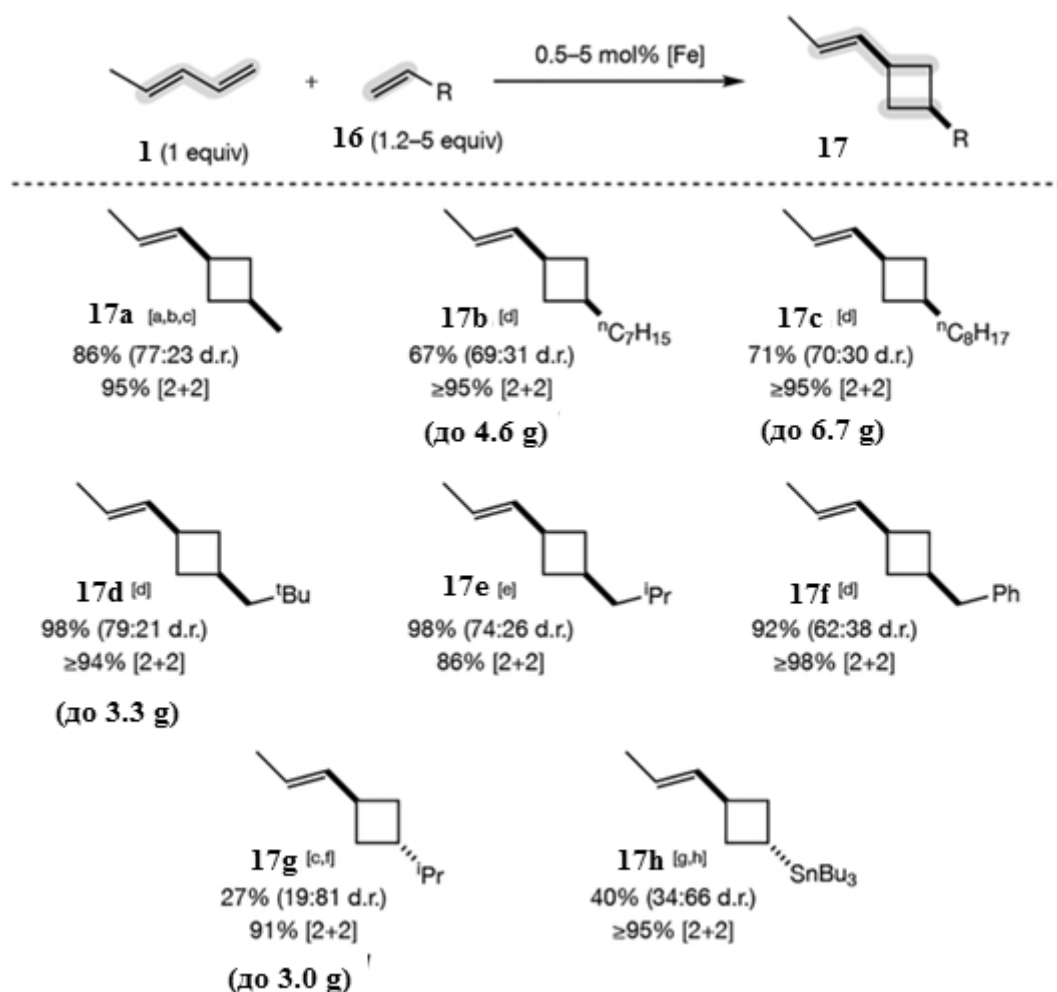
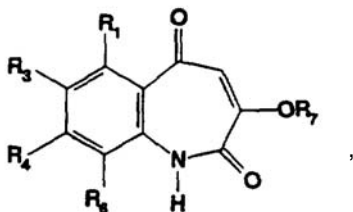


Рис. 8. Механизм и стереоселективность реакции диенового синтеза с участием пиперилена и производных этилена

Кислотно-каталитическая конденсация 1,3-бутадиена и пиперилена с *пара*-хинонами с последующим окислением полученного продукта может быть проведена в одну стадию как одnoreакторный процесс при участии водных растворов гетерополиоксидов Мо-ВП состава $H_aP_zMo_yV_xO_b$. Конденсация 1,4-нафтохинона с 1,3-бутадиеном в растворах ГПК (брутто-состава $H_{15}P_4Mo_{18}V_7O_{89}$ и $H_{17}P_3Mo_{16}V_{10}O_{89}$) в присутствии гидрофильных органических растворителей (ацетон, 1,4-диоксан) дает 70% выход 9,10-антрахинона, содержащего не менее 90% целевого продукта. В тех же условиях реакция нафтохинона с пипериленом в присутствии водного раствора $H_{17}P_3Mo_{16}V_{10}O_{89}$ (ГПК-10) позволяет получить замещенный антрахинон с выходом 84% и чистотой до 99%. При этом время реакции составило 7 ч, температура 80 °С, мольное соотношение ГПК к нафтохинону 2:1. Катализаторы регенерируются кислородом на отдельной стадии и используются повторно.

В патенте ²³ предложен способ получения производных азепина на основе многостадийного синтеза, ключевой стадией которого является реакция Д-А с участием пиперилена. Отмечается, что полученное производное может быть использовано для лечения или предотвращения потери нейронов, связанной с инсультом, ишемией, травмой ЦНС, гипогликемией и хирургическим вмешательством, а также лечения нейродегенеративных заболеваний, включая болезнь Альцгеймера, боковой амиотрофический склероз, болезнь Гентингтона и синдром Дауна и др.



где $R_1 = CH_3$, $R_3 = R_4 = R_6 = H$

Сообщается о систематическом изучении реакций 5-замещенных и 5,6-дизамещенных (*S*)-2-*n*-толилсульфинил-*n*-бензохинонов с цикlopentadiеном или *транс*-пипериленом ²⁴. Наблюдается полная регио- и π -фациальная избирательность. Обсуждается различное поведение

циклических и ациклических диенов в присутствии $ZnBr_2$ (циклопентадиен показал обратную диастереоселективность) и роль $BF_3 \cdot OEt_2$.

В наших работах ^{25–30} были проведены исследования по использованию пиперилена в его смеси с изопреном, выделенной из C_5 фракции жидких продуктов пиролиза. Для этого полученную смесь алифатических 1,3-диенов ряда C_5 использовали в качестве диена в реакции Д-А с диенофилами малеинового ряда (малеиновый ангидрид, моноэфиры малеиновой кислоты). Полученные аддукты были испытаны нами в качестве антимикробных препаратов. Для этого методом серийных разведений были приготовлены растворы синтезированных моноэфиров 3(4)-метилциклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты в различных концентрациях и проанализировано их воздействие на жизнедеятельность некоторых микроорганизмов, в частности грам-положительных (золотистый стафилококк), грам-отрицательных (кишечная палочка, синегнойная палочка), а также грибы рода Кандида. Испытания проводились в сравнении с широко используемыми в медицинской практике контрольными препаратами (этанол, риванол, хлорамин, карболовая кислота, фурацилин). Исследования, проведенные на кафедре «Микробиология» Азербайджанского медицинского университета, выявили наличие высокой антимикробной и антифунгальной активности синтезированных соединений, что позволяет рекомендовать для применения их в качестве местных антисептических препаратов.

В этих работах также отмечается наличие хороших пластифицирующих свойств синтезированных соединений и проведенные испытания позволяют рекомендовать их для применения в качестве пластификаторов для ПВХ-композиций.

Таким образом, из приведенного обзора результатов научных исследований в области применения пиперилена в реакции Д-А следует, что пиперилен является одним из наиболее часто используемых диенов в этой реакции, исследования в этой области продолжают развиваться и по сегодняшний день, не теряя своей актуальности. Поиск новых областей применения аддуктов диенового синтеза с участием пиперилена создает широкие перспективы для проведения систематических исследований в этой области.

Литература

1. Behr A., Neubert P. Piperylene – A Versatile Basic Chemical in Catalysis // *ChemCatChem.* – 2014. – V.6. – №2. – Pp.412-428.
2. Craig D. The Diels-Alder Reactions of the Piperylene Isomers with Maleic Anhydride and Fumaric Acid // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1950. – V.72, №4. – Pp.1678-1681.

References

1. Behr A., Neubert P. [Piperylene – A Versatile Basic Chemical in Catalysis]. *ChemCatChem.*, 2014, vol.6, no.2, pp.412-428.
2. Craig D. [The Diels-Alder Reactions of the Piperylene Isomers with Maleic Anhydride and Fumaric Acid]. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, vol.72, no.4, pp.1678-1681.

3. Silva M., Pellegrinet S., Goodman J. Diels-Alder reactions of vinylboranes: A computational study on the boron substituent effects // *Archive for Organic Chemistry*.– 2003.– V.10.– Pp.556-565.
4. Gacs-Bait E., Matchytka D. Diels-Alder Reactions of (+)-Apoverbenone // *Synthetic Communications*.– 1991.– V.21, №21.– Pp.2143-2155.
5. Donatoni M.C., Brocksom T., Pierina M. The Diels-Alder reaction at the beginning of the twenty-first century // *Quimica Nova*.– 2009.– V.33, №10.– Pp.2211-2218.
6. Donatoni M.C., Brocksom T., Pierina M., Oliveira K. The Diels-Alder reactions of carbomethoxy-*p*-benzoquinones with simple dienes // 14-th Brazilian Meeting on Organic Chemistry. – 2013. – P.197.
7. Chow K-H., Krenske E. Origins of stereoselectivity in uncatalyzed and ZnBr₂-catalyzed Diels-Alder reactions of a chiral sulfinylquinone // *Organic and Biomolecular Chemistry*.– 2019.– V.17, №38.– Pp.8756-8767.
8. Tia R., Asempa E., Adei E. Computational Studies of the Reactivity, Regio-Selectivity and Stereo-Selectivity of Pericyclic Diels-Alder Reactions of Substituted Cyclobutenones // *Journal of Theoretical and Computational Science*.– 2014.– V.1, №3.– Pp.114-121.
9. Liu H-J., Browne E.N. Diels-Alder reactions of 4,4-dimethyl-2-cyclohexenones. A direct route to the 4,4-dimethyl-1-decalones // *Canadian Journal of Chemistry*.– 2011.– V.65, №6.– Pp.1262-1278.
10. Siong H-K. Orientational selectivity in the Diels-Alder reaction of substituted vinylacetate with alkyl substituted 1,3-butadiene // *Papers of National University of Singapore*.– 1973.– V.15.– Pp.243-249.
11. Bartolome J., Carreno C., Urbano A. Synthesis and Diels-Alder reactions of N-(*tert*-butoxycarbonyl)-3-*p*-tolylsulfinyl-1-benzoquinone-4-imine // *Tetrahedron Letters*.– 1996.– V.37, №18.– Pp.3187-3190.
12. Fringuelli F., Minuti L., Pizzo F., Taticchi A. Reactivity and selectivity of Lewis-acid-catalyzed Diels-Alder reactions of 2-cyclohexenones // *Acta Chemica Scandinavica*. - 1993. - V.47. - Pp.255-263.
13. Elyanov B.S., Shakhova S.K., Vitt S.V., Gonikberg M.G. Investigation of the transition state in the diene condensation of *trans*-piperylene with methyl acrylate // *Bulletin of the Academy of Science of the USSR. Division of chemical science*.– 1969.– V.18.– Pp.504-509.
14. Resmini M., Meekel A., Pandit U.I. Catalytic antibodies: Regio- and enantioselectivity in a hetero Diels-Alder reaction // *Pure and Applied Chemistry*.– 1996.– V.68, №11.– Pp.2025-2028.
15. Valeev F.A., Gaisina I.N., Miftakhov M.S. On the [4+2]-cycloaddition reaction of levoglucosenone with piperylene // *Russian Chemical Bulletin*.– 1996.– V.45.– Pp.2453-2455.
16. Pellegrinet S.C., Silva M.A., Goodman J. Theoretical evaluation of the origin of the regio- and stereoselectivity in the Diels-Alder reactions of dialkylvinylboranes: studies on the reactions of vinylborane, dimethylvinylborane, and vinyl-9-BBN with *trans*-piperylene and isoprene // *J. Amer. Chem. Soc.*– 2001.– V.123, №36.– Pp.8832-8837.
17. Back T., Bethell R., Parvez M., Taylor J. Cycloaddition Reactions of 1-Phenylseleno-2-(*p*-toluenesulfonyl)-ethyne // *J. Org. Chem.*– 1999.– V.64, №20.– Pp.7426-7432.
3. Silva M., Pellegrinet S., Goodman J. [Diels-Alder reactions of vinylboranes: A computational study on the boron substituent effects]. *Archive for Organic Chemistry*, 2003, vol.10, pp.556-565.
4. Gacs-Bait E., Matchytka D. [Diels-Alder Reactions of (+)-Apoverbenone]. *Synthetic Communications*, 1991, vol.21, no.21, pp.2143-2155.
5. Donatoni M.C., Brocksom T., Pierina M. [The Diels-Alder reaction at the beginning of the twenty-first century]. *Quimica Nova*, 2009, vol.33, no.10, pp.2211-2218.
6. Donatoni M.C., Brocksom T., Pierina M., Oliveira K. [The Diels-Alder reactions of carbomethoxy-*p*-benzoquinones with simple dienes]. *14-th Brazilian Meeting on Organic Chemistry*, 2013, p.197.
7. Chow K-H., Krenske E. [Origins of stereoselectivity in uncatalyzed and ZnBr₂-catalyzed Diels-Alder reactions of a chiral sulfinylquinone]. *Organic and Biomolecular Chemistry*, 2019, vol.17, no.38, pp.8756-8767.
8. Tia R., Asempa E., Adei E. [Computational Studies of the Reactivity, Regio-Selectivity and Stereo-Selectivity of Pericyclic Diels-Alder Reactions of Substituted Cyclobutenones]. *Journal of Theoretical and Computational Science*, 2014, vol.1, no.3, pp.114-121.
9. Liu H-J., Browne E.N. [Diels-Alder reactions of 4,4-dimethyl-2-cyclohexenones. A direct route to the 4,4-dimethyl-1-decalones]. *Canadian Journal of Chemistry*, 2011, vol.65, no.6, pp.1262-1278.
10. Siong H-K. [Orientational selectivity in the Diels-Alder reaction of substituted vinylacetate with alkyl substituted 1,3-butadiene]. *Papers of National University of Singapore*, 1973, vol.15, pp.243-249.
11. Bartolome J., Carreno C., Urbano A. [Synthesis and Diels-Alder reactions of N-(*tert*-butoxycarbonyl)-3-*p*-tolylsulfinyl-1-benzoquinone-4-imine]. *Tetrahedron Letters*, 1996, vol.37, no.18, pp.3187-3190.
12. Fringuelli F., Minuti L., Pizzo F., Taticchi A. [Reactivity and selectivity of Lewis-acid-catalyzed Diels-Alder reactions of 2-cyclohexenones]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1993, vol.47, pp.255-263.
13. Elyanov B.S., Shakhova S.K., Vitt S.V., Gonikberg M.G. [Investigation of the transition state in the diene condensation of *trans*-piperylene with methyl acrylate]. *Bulletin of the Academy of Science of the USSR. Division of chemical science*, 1969, vol.18, pp.504-509.
14. Resmini M., Meekel A., Pandit U.I. [Catalytic antibodies: Regio- and enantioselectivity in a hetero Diels-Alder reaction]. *Pure and Applied Chemistry*, 1996, vol.68, no.11, pp.2025-2028.
15. Valeev F.A., Gaisina I.N., Miftakhov M.S. [On the [4+2]-cycloaddition reaction of levoglucosenone with piperylene]. *Russian Chemical Bulletin*, 1996, vol.45, pp.2453-2455.
16. Pellegrinet S.C., Silva M.A., Goodman J. [Theoretical evaluation of the origin of the regio- and stereoselectivity in the Diels-Alder reactions of dialkylvinylboranes: studies on the reactions of vinylborane, dimethylvinylborane, and vinyl-9-BBN with *trans*-piperylene and isoprene]. *J. Amer. Chem. Soc.*, 2001, vol.123, no.36, pp.8832-8837.
17. Back T., Bethell R., Parvez M., Taylor J. [Cycloaddition Reactions of 1-Phenylseleno-2-(*p*-toluenesulfonyl)-ethyne]. *J. Org. Chem.*, 1999, vol.64, no.20, pp.7426-7432.
18. Bourgeois D., Miracle G., Porter Ph., Boros E., Seddon K., Quintus H., Gunaratne N. [Process for conducting

18. Patent №2010080505A3 WO. Process for conducting an organic reaction in ionic liquids / Bourgeois D., Miracle G., Porter Ph., Boros E., Seddon K., Quintus H., Gunaratne N. // Опубли. 05.03.2011.
19. Patent №8067644B2 US. Process for conducting an organic reaction in ionic liquids / Bourgeois D., Miracle G., Porter Ph., Boros E., Seddon K., Quintus H., Gunaratne N. // Опубли. 18.12.2009.
20. Kennedy C.R., Zhong H., Joannou V., Chirik P.J. Pyridine(diimine) Iron Diene Complexes Relevant to Catalytic [2+2]-Cycloaddition Reactions // *Advanced Synthesis and Catalysis*.– 2020.– V.362, №2.– Pp.404-416.
21. Inukai T., Takeshi K. Aluminum chloride catalyzed diene condensation. III. Reaction of *trans*-piperylene with methyl acrylate // *J. Org. Chem.*– 1967.– V.32, №4.– Pp.869-871.
22. Gogin L.L., Zhizhina E.G. One-Pot Production of Substituted Anthraquinones via the Diene Synthesis in the Presence of Mo-V-P Heteropoly Acid Solutions // *Modern Research in Catalysis*.– 2014.– V.3, №2.– Pp.57-61.
23. Patent №1996015112A1 WO. Azepine synthesis via a Diels-Alder reaction / Keana J., Guzikowski A., Nogales D., Xiong S. // Опубли. 12.07.1995.
24. Carreno C., Ruano J.G., Miguel L., Toledo A. Asymmetric Diels-Alder reactions of 5-substituted and 5,6-disubstituted (*S*)-2-(*p*-tolylsulfanyl)-1,4-benzoquinones with cyclopentadiene and *trans*-piperylene // *Tetrahedron Asymmetry*.– 1999.– V.10, №6.– Pp.1119-1128.
25. Gasanov A.G., Mammadbeyli E.H., Ayyubov I.G., Babayeva R.Z. Stereo- and enantioselective synthesis of 2(3)-methylcyclohexenedicarboxylic acid and investigation of their biological activity // *Processes of petrochemistry and oil refining*.– 2007.– №2.– Pp.64-69.
26. Алиева С.Т., Мамедов Э.Г., Аюбов И.Г., Бабаева Р.З. Исследование биологической активности моноэфиров 2(3)-метилциклогексен- и бицикло[2.2.1]-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновых кислот // *Аз. Хим. Журнал*.– 2007.– №3.– С.93-96.
27. Gasanov A.G., Babayeva R.Z., Mammadbayli E.G. Racemic and chiral monoethers of dicarboxylic acids of cyclohexene series – synthesis and application // *Processes of petrochemistry and oil refining*.– 2007.– №4.– Pp.25-32.
28. Гасанов А.Г., Азизов А.Г., Алиева Л.И. и др. Сложноэфирные пластификаторы на основе 2(3)-метилциклогексендикарбоновой кислоты // *ЖПХ*.– 2008.– Т.81, №4.– С.684-686.
29. Гасанов А.Г., Мамедов Э.Г., Бабаева Р.З. Исследование биологической активности моноэфиров циклогексен- и 2(3)-метилциклогексендикарбоновых кислот // *Аз. Хим. Журнал*.– 2008.– №4.– С.127-129.
30. Алиева С.Т., Мамедов Э.Г., Гасанов А.Г., Бабаева Р.З. Исследование биологической активности моноэфиров циклогексендикарбоновой кислоты // *Научные известия. Фундаментальные науки*.– 2007.– №4.– С.76-78.
- an organic reaction in ionic liquids]. Patent WO no.2010080505A3, 2011.
19. Bourgeois D., Miracle G., Porter Ph., Boros E., Seddon K., Quintus H., Gunaratne N. [Process for conducting an organic reaction in ionic liquids]. Patent US no.8067644B2, 2009.
20. Kennedy C.R., Zhong H., Joannou V., Chirik P.J. [Pyridine(diimine) Iron Diene Complexes Relevant to Catalytic [2+2]-Cycloaddition Reactions]. *Advanced Synthesis and Catalysis*, 2020, vol.362, no.2, pp.404-416.
21. Inukai T., Takeshi K. [Aluminum chloride catalyzed diene condensation. III. Reaction of *trans*-piperylene with methyl acrylate]. *J. Org. Chem.*, 1967, vol.32, no.4, pp.869-871.
22. Gogin L.L., Zhizhina E.G. [One-Pot Production of Substituted Anthraquinones via the Diene Synthesis in the Presence of Mo-V-P Heteropoly Acid Solutions]. *Modern Research in Catalysis*, 2014, vol.3, no.2, pp.57-61.
23. Keana J., Guzikowski A., Nogales D., Xiong S. [Azepine synthesis via a Diels-Alder reaction]. Patent WO no.1996015112A1, 1995.
24. Carreno C., Ruano J.G., Miguel L., Toledo A. [Asymmetric Diels-Alder reactions of 5-substituted and 5,6-disubstituted (*S*)-2-(*p*-tolylsulfanyl)-1,4-benzoquinones with cyclopentadiene and *trans*-piperylene]. *Tetrahedron Asymmetry*, 1999, vol.10, no.6, pp.1119-1128.
25. Gasanov A.G., Mammadbeyli E.H., Ayyubov I.G., Babayeva R.Z. [Stereo- and enantioselective synthesis of 2(3)-methylcyclohexenedicarboxylic acid and investigation of their biological activity]. *Processes of petrochemistry and oil refining*, 2007, no.2, pp.64-69.
26. Aliyeva S.T., Memmedov E.H., Ayyubov I.H., Babayeva R.Z. *Issledovanie biologicheskoy aktivnosti monoeirov 2(3)-metilsikloheksen i bitsiklo[2.2.1]-hept-5-en-2,3-dikarbonovykh kislot* [Study of the biological activity of monoesters of 2(3)-methylcyclohexene- and bicyclo[2.2.1]-hept-5-ene-2,3-dicarboxylic acids]. *Azerbaydzhanskiy khimicheskiy zhurnal* [Azerbaijan Chemical Journal], 2007, no.3, pp.93-96.
27. Gasanov A.G., Babayeva R.Z., Mammadbayli E.G. [Racemic and chiral monoethers of dicarboxylic acids of cyclohexene series – synthesis and application]. *Processes of petrochemistry and oil refining*, 2007, no.4, pp.25-32.
28. Gasanov A.G., Azizov A.G., Aliyeva L.I., Mamedov E.G., Babayeva R.Z., Rustamov R.A., Ayubov I.G. [Ester plasticizers derived from 2(3)-methylcyclohexenedicarboxylic acid]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2008, vol.81, no.4, pp.720-722.
29. Gasanov A.G., Mamedov E.G., Babayeva R.Z. *Issledovaniye biologicheskoy aktivnosti monoeirov tsiklogeksen- i 2(3)-metilsiklogeksendikarbonovykh kislot* [Investigation of the biological activity of monoesters of cyclohexene- and 2(3)-methylcyclohexenedicarboxylic acids]. *Azerbaydzhanskiy khimicheskiy zhurnal* [Azerbaijan Chemical Journal], 2008, no.4, pp.127-129.
30. Aliyeva S.T., Mamedov E.G., Gasanov A.G., Babayeva R.Z. *Issledovaniye biologicheskoy aktivnosti monoeirov tsiklogeksendikarbonovoy kisloty* [Investigation of the biological activity of cyclohexenedicarboxylic acid monoesters]. *Nauchnyye izvestiya. Fundamental'nyye nauki* [Nauchnye Izvestiya. Basic sciences], 2007, no.4, С.76-78.

Н. Н. Новоторжина (к.х.н., доц., в.н.с.), А. Р. Суджаев (д.х.н., исп. директор),
Ш. К. Кязимзаде (инж.), А. Х. Мамедова (д.х.н., рук. лаб.), Г. А. Гахраманова (к.х.н., в.н.с.),
Г. М. Кулиева (с.н.с.), Е. С. Мустафаева (инж.)

БУТОКСИМЕТИЛАМИНОБЕНЗОЛСУЛЬФАМИД КАК АНТИМИКРОБНАЯ ПРИСАДКА К СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИМ ЖИДКОСТЯМ

Институт химии присадок им. акад. А.М. Кулиева
Министерства науки и образования Азербайджанской Республики
лаборатория органических соединений с трибологическими свойствами
AZ1029, г. Баку, Беюкшорское шоссе, квартал 2062; e-mail: yegane.434@mail.ru

N. N. Novotorzhina, A. R. Sudzhaev, K. Sh. Kyazimzade, A. Kh. Mammadova,
G. A. Gakhramanova, G. M. Kulieva, Ye. S. Mustafaeva

BUTOXYMETHYLAMINOBENZENESULFAMIDE AS AN ANTIMICROBIAL ADDITIVE IN LUBRICATING AND COOLING LIQUIDS

Academitian A. M. Guliev Institute of Chemistry of Additives
of the Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan
Beyukshor Highway, Block 2062, Baku, AZ 1029, Republic of Azerbaijan; e-mail: yegane.434@mail.ru

Получена новая антимикробная присадка (биоцид) к смазочно-охлаждающим жидкостям (СОЖ) на водной основе. Взаимодействием гидроксиметиламинобензолсульфамида с бутиловым спиртом получен бутоксиметиламинобензолсульфамид, представляющий интерес в качестве биоцида к водорастворимым СОЖ. Особое внимание уделено синтезу и доказательству структуры соединений на основе изучения их элементного состава и ИК-спектроскопии и газовой хроматографии. Показано, что синтезированное соединение обладает высоким бактерицидным и умеренными фунгицидными свойствами.

Ключевые слова: антимикробная присадка; бактерицид; смазочно-охлаждающая жидкость; сульфамиды; фунгицид.

A new antimicrobial additive (biocide) for water-based cutting fluids (coolants) has been obtained. The interaction of hydroxymethylaminobenzenesulfamide with butyl alcohol was obtained butoxymethylaminobenzenesulfamide, which is of interest as a biocide to water-soluble coolants. Particular attention is paid to the synthesis and proof of the structure of compounds based on the study of their elemental composition and IR spectroscopy and gas chromatography. It was revealed that the synthesized compound has high bactericidal and moderate fungicidal properties.

Key words: antimicrobial additive; bactericide; cutting fluid; fungicide; sulfamides.

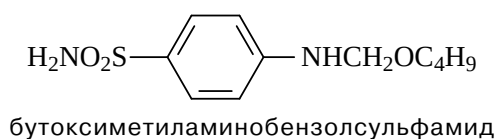
При обработке металлов абразивными инструментами в настоящее время используются смазочно-охлаждающие жидкости различного состава на основе воды и минеральных масел¹. Особенности жидкостей на водной основе – высокая охлаждающая способность и отсутствие пожароопасности, кроме того, они гораздо дешевле чем масляные^{2–4}. Однако при хранении, транспортировке и эксплуатации в них развиваются микроорганизмы (бактерии и грибы), которые

разрушают СОЖ, в результате чего жидкость теряет комплекс технологических свойств. С целью подавления роста нежелательных микроорганизмов в СОЖ на водной основе добавляют бактерицидные присадки. Несмотря на многочисленные известные присадки^{5–7}, вопрос создания новых остается довольно актуальным. Это объясняется тем, что универсальных биоцидов для СОЖ не существует, кроме того, в зависимости от состава СОЖ одни соединения могут служить биоцидами, а другие, наоборот, будут способствовать размножению бактерий. Кроме того, через некото-

Дата поступления 29.12.22

рый промежуток времени происходит привыкание микроорганизмов к составу СОЖ, в результате чего последние теряют свои антимикробные свойства⁸. В связи с этим потребности в разработке новых присадок к водным растворам СОЖ из года в год растет. В настоящее время в Институте химии присадок проведены многочисленные исследования по синтезу и подбору новых биоцидных присадок к СОЖ. На основе анализа полученных данных выявлено, что наиболее эффективными из них являются соединения, содержащие в своем составе алкоксиметильные группы и ароматические фрагменты⁹.

В связи с поставленной целью синтеза новых биоцидов, авторами статьи синтезировано соединение, содержащее в своем составе алкокси-группу, а также N-замещенный ароматический фрагмент:

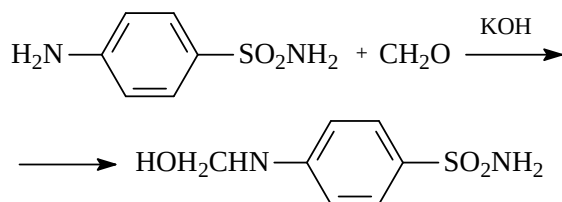


Как и предполагалось, данное соединение обладает высокими бактерицидными свойствами.

Материалы и методы

Синтез бутоксиметиламинобензолсульфамида проводился в два этапа.

На первом этапе эксперимента авторы синтезировали известный в литературе гидроксиметиламинобензолсульфамид¹⁰, являющийся исходным реагентом для синтеза основного продукта по реакции



Ввиду того, что это соединение авторами получено несколько иным способом, в данной работе приводится методика его получения, а также доказательства индивидуальности синтезированного гидроксиметиламинобензолсульфамида.

В реакционную колбу к 43 г (0.25 моль) растворенного в изопропиловом спирте *n*-аминобензолсульфамида (стрептоцид) при 60 °С подавали 7.5 г (0.025 моль) параформа, перемешивали 0.5 ч, затем по каплям прибавляли 5 мл 40%-ного раствора КОН, дальнейшее перемешивание проводили в течение 3 ч при 50 °С. Полученную реакционную массу 2 раза промывали горячей водой для удаления не вступивших в реакцию стрепто-

цида и КОН, реакционную смесь отфильтровывали в фарфоровую чашку и фильтрат выпаривали. Остаток гидроксиметиламинобензолсульфамида составлял 30.3 г (60%). $T_{\text{пл}}$ 108–109 °С.

Гидроксиметиламинобензолсульфамид является известным соединением, поэтому для его идентификации мы определили лишь его элементный состав и ИК-спектрометрию.

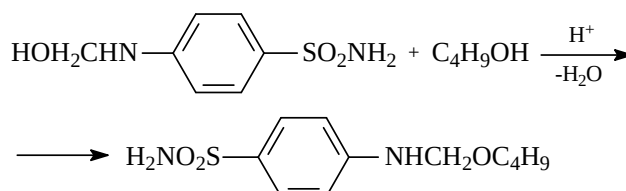
Элементный анализ приведен на приборе Truspec Micro, LECO и составляет:

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3\text{SN}_2$: найдено, %: С – 41.65; S – 15.63; N – 13.68; H – 4.87; вычислено, %: С – 41.52; S – 15.84; N – 13.86; H – 4.98.

ИК-спектры сняты на приборе Nicolet IS-10 (спектральный диапазон 4000–400 см^{-1}) Американского производства, в виде суспензий в вазелиновом масле.

В ИК-спектре полоса поглощения N–H, проявляющаяся обычно в области 3348 см^{-1} , 3261 см^{-1} , перекрывается интенсивной широкой полосой 3418.11 см^{-1} , характерной для валентных колебаний связи O–H. Полоса поглощения S=O наблюдается в области 1397.85 см^{-1} . Полосы поглощения, проявляющиеся в областях 1598.7 см^{-1} , 1505 см^{-1} , 1404 см^{-1} соответствуют ароматическому кольцу (рис. 1).

На втором этапе эксперимента в результате реакции конденсации гидроксиметиламинобензолсульфамида с *n*-бутиловым спиртом получали бутоксиметиламинобензолсульфамид:



В колбе, снабженной мешалкой, насадкой Дина-Старка и обратным холодильником, перемешивали 10.1 г (0.05 моль) гидроксиметиламинобензолсульфамида, 3.7 г (0.05 моль) бутилового спирта, 50 мл бензола и 1 г водной *n*-толуолсульфокислоты ($\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) в течение 4 ч при 80 °С, до прекращения выделения воды. По завершении реакции реакционную смесь дважды промывали водой для освобождения от катализатора, отгоняли бензол и не вступившего в реакцию бутилового спирта. Получали кристаллический продукт. $T_{\text{пл}}$ 251–252 °С, выход 9 г (70%).

Элементный состав соединения: $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{SN}_2$: найдено, %: С – 51.35; S – 12.17; N – 10.72; H – 7.12; вычислено, %: С – 51.16; S – 12.4; N – 10.85; H – 6.98.

В ИК-спектре валентные колебания $\nu_{\text{N-H}}$ связи проявляются в областях 3469.97 см^{-1} , 3402 см^{-1} , 3582.4 см^{-1} , типичные полосы поглощения ароматического

тического кольца наблюдаются в областях ν_{CH} 1602.74 см^{-1} , 1536.71 см^{-1} , 1496.98 см^{-1} , 1459 см^{-1} , полосы поглощения деформационных колебаний ароматического кольца $\delta_{\text{C-H}}$ соответствуют 815 см^{-1} , 826.87 см^{-1} , 836.71 см^{-1} , 881.82 см^{-1} , полосы поглощения аром. N-связи наблюдаются в области 1208.84 см^{-1} , однако $\nu_{\text{S=O}}$ 1087 см^{-1} и $\nu_{\text{C-N}}$ 1082 см^{-1} перекрываются между собой, полосы поглощения $\nu_{\text{C-H}}$ в группах CH_3 и CH_2 наблюдаются в области 2926.27 см^{-1} , полосы поглощения деформационных колебаний $\delta_{\text{C-H}}$ соответствуют областям 1459.43 см^{-1} , 1377.08 см^{-1} , 722.76 см^{-1} (рис. 2).

Чистота синтезированного бутоксиметиламинобензолсульфамида дополнительно была исследована методом газовой хроматографии (рис. 3).

Исследования проводились на газовом хроматографе марки 7890В, пламенно-ионизационный детектор, величина подаваемой пробы 1–1.5 мкл.

Условия анализа: капиллярная колонка 30 м $\times$ 0.25 мм заполнена неподвижной жидкой фазой (силиконовый эластомер марки НР-1), термостатирование при температуре 50–300 $^{\circ}\text{C}$, газ-носитель – азот со скоростью 1.0–2.0 мл/мин.

Антимикробные свойства бутоксиметиламинобензолсульфамида исследовались в водном растворе СОЖ Азерол-5 с применением способа зольной диффузии по ГОСТ 9.085-78.

Сущность метода заключается в выдерживании СОЖ в термостате при температуре 30 ± 20 $^{\circ}\text{C}$ с биоцидом или без и зараженными культурами бактерий или грибов в условиях, оптимальных

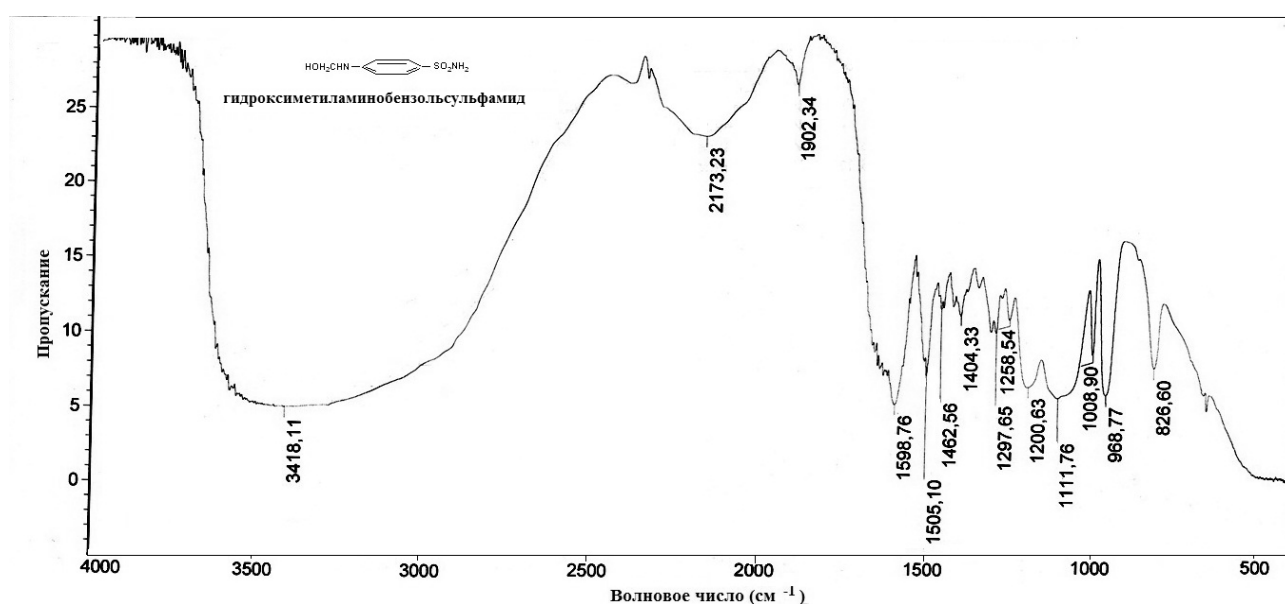


Рис. 1. ИК-спектр гидроксиметиламинобензолсульфамида

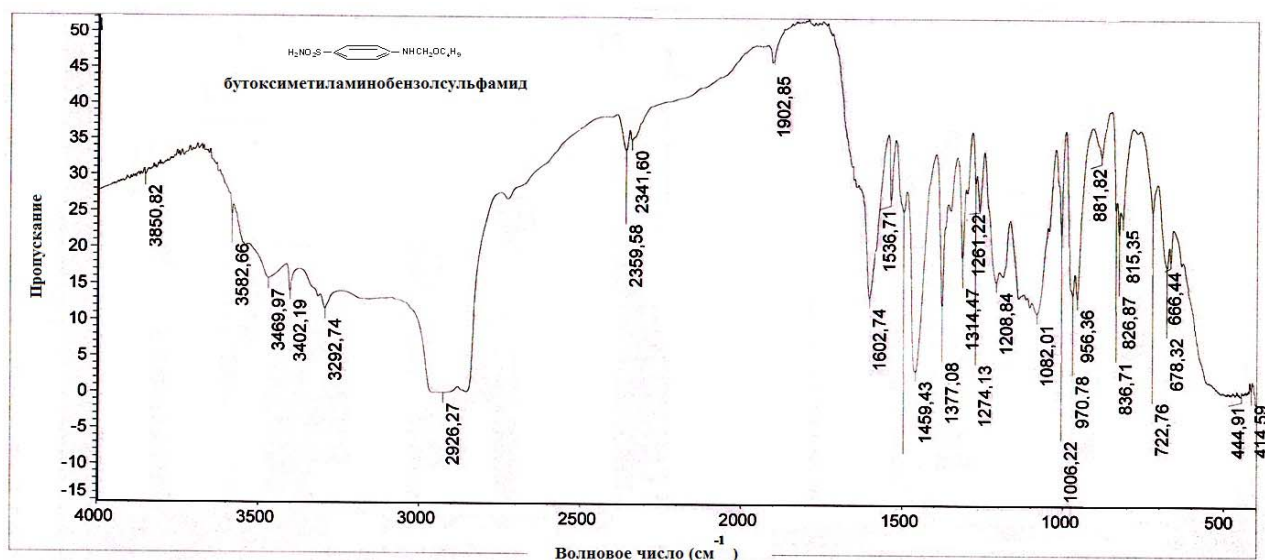


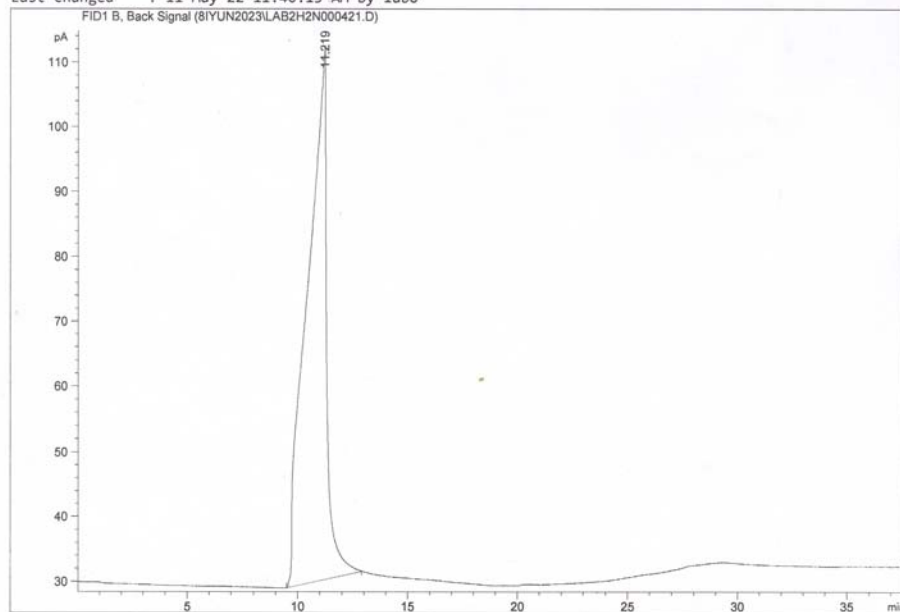
Рис. 2. ИК-спектр бутоксиметиламинобензолсульфамида

Data File C:\CHEM32\1\DATA\8IYUN2023\LAB2H2N000421.D
Sample Name: lab2H2N

=====

Acq. Operator : 1
Acq. Instrument : Instrument 1 Location : Vial 1
Injection Date : 17-Jun-14 1:51:12 AM Inj Volume : Manually

Acq. Method : C:\CHEM32\1\METHODS\NEFT MEHSULU.M
Last changed : 17-Jun-14 1:43:42 AM by 1
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\SONDUR.M
Last changed : 11-May-22 11:40:15 AM by lab8



=====
Area Percent Report
=====

Sorted By : Signal
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: FID1 B, Back Signal

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	11.219	BB	0.7276	5027.84180	82.08691	1.000e2

Totals : 5027.84180 82.08691

Instrument 1 17-Jun-14 2:30:52 AM 1

Page 1 of 2

Рис. 3. Хроматограмма бутоксиметиламинобензолсульфамида

для их развития, с последующей оценкой биостойкости по зоне подавления роста микроорганизмов, измеряемой в см. В качестве питательной среды применялись МПА (мясопептонный агар) для бактерий и СА (сусло агар) для грибов с использованием следующих микроорганизмов: бактерии: *Mucobacterium-pheli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas fluorescens*; грибы: *Aspergillus niger*, *Penicillium chrysogenum*, *Trichoderma koningii*.

В качестве контрольного образца использовали свежеприготовленную СОЖ Азерол-5, а в качестве эталона – известный биоцид Вазин (табл.).

Таблица

**Антимикробные свойства
бутоксиметиламинобензолсульфамида**

Соединения	Концентрация образцов в СОЖ, %	Диаметр зон роста микроорганизмов, см	
		Бактерии	Грибы
Бутоксиметиламинобензолсульфамид	1.0	2.5-3.0	1.5-1.8
	0.5	2.5-3.0	1.5-1.8
Вазин (эталон)	0.5	1.0	1.0
Азерол-5 (без биоцида, контроль)	5	+	+

Результаты и их обсуждение

Для оценки бактерицидного действия синтезированный бутоксиметиламинобензолсульфамид был внесен в СОЖ Азерол-5 в двух концентрациях – 0.5 и 1 %, а взятые в качестве эталона промышленный биоцид Вазин в концентрации 0.5%.

Как следует из результатов исследования, наблюдаемые четко выраженные зоны отсутствия роста микроорганизмов показывают полную бактериостойкость бутоксиметиламинобензолсульфамида, причем диаметры зоны ингибирования значительно превосходят зону ингибирования взятого в качестве эталона известного биоцида Вазин.

Эффективность синтезированного соединения можно объяснить его химическим составом. Так, известен метод синтеза алкоксиметильных производных 1,3-оксазолидина с различной дли-

ной радикала и установлена их высокая биоцидная активность в отношении микроорганизмов, поражающих СОЖ. Выявлено, что с увеличением длины радикала их эффективность улучшается, а антимикробная активность соединений значительно повышается при введении в молекулу арильной группы ¹¹.

В синтезированном нами соединении содержатся оба перечисленных фрагмента, что, на наш взгляд, и послужило высокой антибактериальной эффективности бутоксиметиламинобензолсульфамида.

Таким образом, синтезированный нами бутоксиметиламинобензолсульфамид обладает высокими биоцидными свойствами и при концентрации 0,5% полностью защищает смазочно-охлаждающие жидкости от поражения как бактериями, так и грибами, продлевая тем самым срок их эксплуатации.

Литературы

1. Тлехусеж М.А., Сороцкая Л.Н., Солоненко Л.А. Экологически чистые СОЖ для обработки металлов резанием // Машиностроение и машиноведение. – 2015. – №7. – С.727-730.
2. Трофимов А.С., Крамер О.Л., Шолом В.Ю., Тюленев Д.Г., Беляев С.Ф., Данилов С.А. Применение водорастворимых СОЖ при операциях абразивной обработки взамен масляных и керосиномасляных смесей // Трение и износ в машинах и механизмах. – 2008. – №12. – С.18-21.
3. Савельева Н.В., Голубков А.И., Горшенин А.В. Присадка «Россойл-Б-2» для продления срока службы водосмешиваемых смазочно-охлаждающих жидкостей // Трение и износ в машинах и механизмах. – 2008. – №12. – С.21-23.
4. Волнянская Н.В., Дедушева О.В. Дезэмульгирующее действие водных смазочно-охлаждающих жидкостей, применяемых при механической обработке металлов по отношению к инородным маслам // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – №2. – С.48-50.
5. Зайцева Р.И., Данилова Е.В., Нигаматшина Д.И. Подбор промышленных биоцидов для СОЖ-85/0 ПАО «Камаз» // Социально-экономические и технические системы: исследование, проектирование, оптимизация, Казанский (Приволжский) федеральный университет. – 2020. – Т.84, №1. – С.28-34.
6. Мовсумзаде Н.Ч. Антимикробные препараты на основе производных нитрилов для хранения и транспортировки смазочных жидкостей // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2010. – №1. – С.22-24.
7. Давыдова О.А., Курносова О.В., Дубровина В.В., Климов Е.С. Сравнительные характеристики методов обеззараживания по санитарно-микробиологическим показателям смазочно-охлаждающих жидкостей, сточных вод, шлама осадков сточных вод // Современные наукоемкие технологии. – 2012. – №9. – С.53-54.
8. Фарзалиев В.М., Аббасова М.Т., Султанова З.К., Бабаева Г.Б., Ладохина Н.П. Химическое строение

References

1. Tlekhusezh M.A., Sorotskaya L.N., Solonenko L.A. *Ekologicheski chistyie SOZH dlya obrabotki metallov rezaniyem* [Environmentally friendly coolants for metal cutting]. *Mashinostroyeniye i mashinovedeniye* [Machinostroyeniye i mashinovedeniye], 2015, no.7, pp.727-730.
2. Trofimov A.S., Kramer O.L., Sholom V.YU., Tyulenev D.G., Belyayev S.F., Danilov S.A. *Primeneniye vodorastvorimykh SOZH pri operatsiyakh abrazivnoy obrabotki vzamen maslyanykh i kerosinomaslyanykh smesey* [The use of water-soluble coolants in abrasive processing operations instead of oil and kerosene-oil mixtures]. *Treniye i iznos v mashinakh i mekhanizmaykh* [Friction and wear in machines and mechanisms], 2008, no.12, pp.18-21.
3. Savel'yeva N.V., Golubkov A.I., Gorshenin A.V. *Prisadka «Rossoyl-B-2» dlya prodleniya sroka sluzhby vodosmeshivayemykh smazочно-okhlazhdayushchikh zhidkostey* [Additive "Rossoil-B-2" for extending the service life of water-miscible cutting fluids]. *Treniye i iznos v mashinakh i mekhanizmaykh* [Friction and wear in machines and mechanisms], 2008, no.12, pp.21-23.
4. Volnyanskaya N.V., Dedusheva O.V. *Deemul'giruyushcheye deystviye vodnykh smazочно-okhlazhdayushchikh zhidkostey, primenyayemykh pri mekhanicheskoy obrabotke metallov po otnosheniyu k inorodnym maslam* [Demulsifying effect of aqueous cutting fluids used in the machining of metals in relation to foreign oils]. *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Questions of chemistry and chemical technology], 2013, no.2, pp.48-50.
5. Zaytseva R.I., Danilova Ye.V., Nigamatshina D.I. *Podbor promyshlennykh biotsidov dlya SOZH-85/0 PАО «Kamaz»* [Selection of industrial biocides for SOZH-85/0 PJSC «Kamaz»]. *Sotsial'no-ekonomicheskkiye i tekhnicheskkiye sistemy: issledovaniye, proyektirovaniye, optimizatsiya, Kazanskiy (Privolzhskiy) federal'nyy universitet* [Socio-economic and technical systems: research, design, optimization, Kazan (Volga Region) Federal University.], 2020, vol.84, no.1, pp.28-34.

- и свойства биоцидов для смазочно-охлаждающих жидкостей // Азербайджанский химический журнал. – 2008. – №4. – С.20-27.
9. Садыхов К.И. Смазочно-охлаждающие жидкости для механической обработки металлов. – Баку: Изд-во «GISO INDUSTRY», 2007. – 256с.
 10. Basu U.P. –Studies on sulphonamides a analogous diiiteade. Part III// Indian chemical society journal. – 1949. – V.26, №3. – Pp.130-132.
 11. Фарзалиев В.М., Аббасова М.Т., Ладохина Н.П., Солтанова З.К., Бабаева Г.Б., Кулиева Г.М., Сафарова Л.Р. Синтез и антимикробные свойства новых производных 1,3-оксазациклоалканов // Технологии нефти и газа. – 2016. – №1(102). – С.31-34.
 6. Movsumzade N.Ch. *Antimikrobnyye preparaty na osnove proizvodnykh nitrilov dlya khraneniya i transportirovki smazochnykh zhidkostey* [Antimicrobial preparations based on nitrile derivatives for the storage and transportation of lubricating fluids]. *Transport i khraneniye nefteproduktov i uglevodorodnogo syr'ya* [Transport and storage of petroleum products and hydrocarbons], 2010, no.1, pp.22-24.
 7. Davydova O.A., Kurnosova O.V., Dubrovina V.V., Klimov Ye.S. *Sravnitel'nyye kharakteristiki metodov obezzarazhivaniya po sanitarno-mikrobiologicheskim pokazatelyam smazochno-okhlazhdayushchikh zhidkostey, stochnykh vod, shlama osadkov stochnykh vod* [Comparative characteristics of disinfection methods according to sanitary and microbiological indicators of cutting fluids, wastewater, sewage sludge]. *Sovremennyye naukoymkiye tekhnologii* [Modern science-intensive technologies], 2012, no.9, pp.53-54.
 8. Farzaliyev V.M., Abbasova M.T., Sultanova Z.K., Babayeva G.B., Ladokhina N.P. *Khimicheskoye stroyeniye i svoystva biotsidov dlya smazochno-okhlazhdayushchikh zhidkostey* [Chemical structure and properties of biocides for cutting fluids] *Azerbaydzhanskiy khimicheskiy zhurnal* [Azerbaijan Chemical Journal], 2008, no.4, pp.20-27.
 9. Sadykhov K.I. *Smazochno-okhlazhdayushchiye zhidkosti dlya mekhanicheskoy obrabotki metallov* [Lubricating fluids for mechanical processing of metals]. Baku, GISO INDUSTRY Publ., 2007, 256 p.
 10. Basu U.P. [Studies on sulphonamides a analogous diiiteade. Part III]. *Indian chemical society journal*, 1949, vol.26, no.3, pp.130-132.
 11. Farzaliyev V.M., Abbasova M.T., Ladokhina N.P., Soltanova Z.K., Babayeva G.B., Kuliyeve G.M., Safarova L.R. *Sintez i antimikrobnyye svoystva novykh proizvodnykh 1,3-oksazatsikloalkanov* [Synthesis and antimicrobial properties of new derivatives of 1,3-oxazacycloalkanes]. *Tekhnologii nefiti i gaza* [Technology of oil and gas], 2016, no.1(102), pp.31-34.

К. С. Фролова (к.х.н., н.с.)¹, Т. П. Зосим (к.х.н., м.н.с.)¹,
А. В. Ахмерова (магистрант)², И. Р. Рамазанов (д.х.н., проф.)^{1,2}

КАТАЛИЗИРУЕМАЯ $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ РЕАКЦИЯ БИНОРА-*S* С ОРГАНИЧЕСКИМИ НИТРИЛАМИ В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОЙ АКТИВАЦИИ

¹ Институт нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра РАН,
лаборатория каталитического синтеза
450075, г. Уфа, пр. Октября, 141; e-mail: tania-ygnty@yandex.ru
Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра «Газохимия и моделирование химико-технологических процессов»
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: ilfir.ramazanov@gmail.com

К. S. Frolova¹, T. P. Zosim¹, A. V. Akhmerova², I. R. Ramazanov^{1,2}

$[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ -CATALYZED REACTION OF BINOR-*S* WITH ORGANIC NITRILES IN MICROWAVE ACTIVATION CONDITIONS

¹ Institute of Petrochemistry and Catalysis of Russian Academy of Sciences
141, Prospekt Oktyabrya Str., 450075, Ufa, Russia; e-mail: tania-ygnty@yandex.ru

² Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: ilfir.ramazanov@gmail.com

Впервые установлено, что каталитическая система, состоящая из эквимольных количеств $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и *n*-толуолсульфоновой кислоты, позволяет в условиях микроволнового облучения (МВО) сократить время реакции амидирования бинора-*S* органическими нитрилами (пропионитрил, циклопропилнитрил, адмантилкарбонитрил, 1,4-дицианобутан, бензонитрил, *o*-толуонитрил) в растворе толуола с нескольких часов до 15 мин. Выход соответствующих амидов составил 89–97 %. Кроме того, использование бинарной каталитической системы в условиях МВО позволило добиться четырехкратного уменьшения количества используемого органического нитрила, сокращения времени протекания реакции и снижения температуры реакции по сравнению с ранее известным методом амидирования бинора-*S*.

Ключевые слова: амидирование; бинор-*S*; катализ; нитрилы; Риттера реакция.

It has been established for the first time that the catalytic system $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ makes it possible, under microwave irradiation, to reduce the reaction time of binor-*S* amidation with organic nitriles (propionitrile, cyclopropyl nitrile, adamantyl carbonitrile, 1,4-dicyanobutane, benzonitrile, *o*-tolunitrile) in toluene solution for up to 15 min. The yield of the corresponding amides was 89–97 %. Thus, the use of a binary catalytic system under microwave irradiation made it possible to achieve a fourfold decrease in the amount of organic nitrile used, a reduction in the reaction time, and a decrease in the reaction temperature compared to the previously known method of binor-*S* amidation.

Key words: amidation; binor-*S*; catalysis; nitriles; Ritter reaction.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Проект № 22-73-00251). Структурные исследования проводились в региональном центре коллективного пользования «Агидель» Института нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра РАН.

This work was financially supported by the RSCF (Project No. 22-73-00251). Structural studies were carried out at the regional center for collective use «Agidel» of the Institute of Petrochemistry and Catalysis of the Ufa Federal Research Center of RAS.

Дата поступления 01.03.23

Одним из классических методов и наиболее используемых методов синтеза N-замещенных амидов является реакция Риттера, заключающаяся во взаимодействии таких нуклеофильных агентов, как спирты, галогеналканы или олефины с нитрилами и водой и катализируемая как минеральными кислотами (серная или плавиковая), так и комплексами и солями переходных металлов (Cu, Co, Fe или Nb) ^{1,2}.

Особый интерес представляет реакция Риттера циклопропановых соединений с органическими нитрилами. Известно несколько примеров катализируемого раскрытия циклопропанового кольца циклопропанолов, циклопропилкетон и арилциклопропанов ^{3, 4}, а также амидирование дельтациклена, бинора-S и циклопропансодержащих норборнаноуглеводородов органическими нитрилами в автоклаве при температуре 140–150 °C в течение 6–12 ч ^{5–7}.

Недостатком этих реакций является необходимость использования 10–16-кратного избытка органического нитрила и проведения реакции при высоком давлении в автоклаве.

Несмотря на квантово-химическое моделирование отдельных стадий присоединения нитрилов к бинору-S ⁵, а также кинетические исследования с использованием различных концентраций нитрилов и FeCl₃ в реакции с циклопропансодержащими норборнаноуглеводородами ⁷, механизм катализа реакции солями железа остается неопределенным.

Анализируя упомянутые выше исследования, можно сделать вывод, что, хотя FeCl₃ и может гидролизаться в условиях реакции с выделением HCl, однако результаты экспериментов невозможно объяснить воздействием единственно только образующейся *in situ* кислоты. Было сделано предположение, что сложный комплекс железа, содержащий HCl, ацетонитрил и воду, отвечает за процесс амидирования ⁷. Мы предположили, что использование бинарной каталитической системы, состоящей из кристаллогидрата соли железа и кислоты, позволит ускорить изучаемую реакцию, и, возможно, снизить температуру проведения реакции. В качестве основного катализатора и источника молекул воды в реакции мы использовали 20% мол. FeCl₃·6H₂O.

Таким образом, с целью поиска более эффективных каталитических систем для амидирования циклопропансодержащих полициклических углеводородов, нами была изучена реакция бинора-S с органическими нитрилами в присутствии бинарной каталитической системы, состоящей из FeCl₃·6H₂O и ряда кислот.

Кроме того, поскольку известно, что методы микроволновой активации (МВО) зачастую по-

зволяют значительно сократить время реакции ⁸, дополнительно было изучено влияние микроволновой активации на исследуемую реакцию.

Предварительными экспериментами установлено, что реакция бинора-S с 16 эквивалентами пропионитрила **2a** в присутствии 20% мол. FeCl₃·6H₂O при атмосферном давлении и температуре 100 °C в условиях МВО приводила за 30 мин к селективному образованию амида **3a** при конверсии 50% исходного полициклического углеводорода **1** (схема 1). Увеличение времени микроволнового облучения до 1 ч способствовало увеличению конверсии лишь до 65%. Таким образом, несмотря на то, что в условиях МВО нам удалось существенно снизить температуру реакции, степень конверсии бинора-S была неудовлетворительной. С целью повышения конверсии в качестве катализаторов были испытаны соли других металлов: CoCl₂, NiCl₂, NbCl₅, CuCl₂, AlCl₃, CuSO₄, TaCl₅, InCl₃, в количестве 20% мол. при одновременной добавке 1 эквивалента воды по отношению к бинору-S. Однако замена соли железа на соли этих металлов привела к резкому снижению конверсии бинора-S до 5–10 %, что свидетельствует о ключевой роли железного катализатора в изучаемой реакции.

С целью уменьшения количества используемого в реакции органического нитрила в качестве растворителя был использован толуол. Дело в том, что необходимость применения 16-кратного избытка органического нитрила в оригинальной методике ⁵ была обусловлена тем, что он играл роль как реагента, так и растворителя.

Мы установили, что каталитическая система, состоящая из 20% мол. FeCl₃·6H₂O и 20% мол. *n*-толуолсульфоновой кислоты, позволяет в условиях микроволнового облучения сократить время реакции амидирования с помощью органических нитрилов **2** в растворе толуола до 15 мин. Выход соответствующих амидов **3a-f** составил 89–97 % (схема 1). Конверсия бинора-S за 5 мин в условиях микроволнового облучения составила 80%. Катализ изучаемого превращения с помощью 20% мол. *n*-толуолсульфоновой кислоты в отсутствие FeCl₃·6H₂O приводит лишь к 15% конверсии исходного бинора-S при температуре 100 °C за 30 мин в условиях МВО.

Из испытанных каталитических систем наибольшей каталитической активностью и селективностью обладала бинарная система [FeCl₃·6H₂O–TsOH·H₂O] (табл. 1). Наименьшую каталитическую активность показала бинарная система на основе CF₃COOH (табл. 1). Следует отметить удобство практического использования бинарной каталитической системы, содержащей TsOH·H₂O.

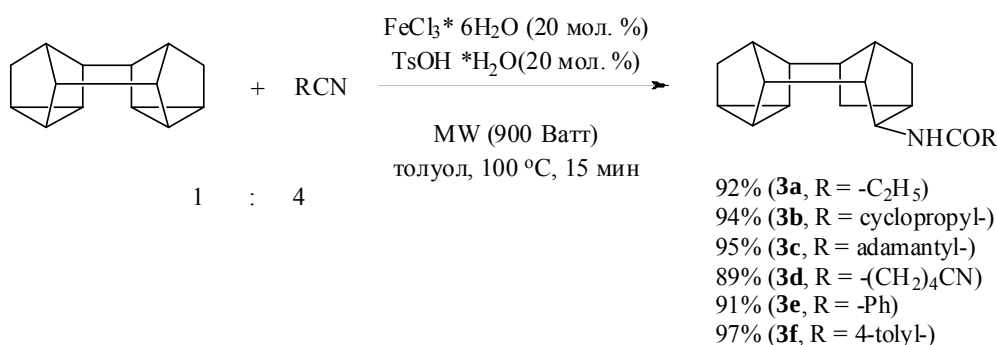
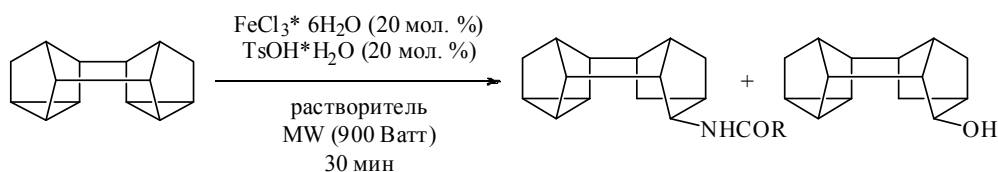


Схема 1



Растворитель	Т, °C	Конверсия бинора-S, %	3a	4
			Выход 3a, %	Выход 4, %
Толуол	100	100	92	0
Гексан	69	68	66	0
Циклогексан	81	59	57	0
ДМФА	100	75	20	50
ТГФ	66	50	25	23

Схема 2

Влияние состава
каталитической системы на выход 3a*

№	Каталитическая система	Выход 3a, %
1	FeCl ₃ ·6H ₂ O–TsOH·H ₂ O	92
2	FeCl ₃ ·6H ₂ O–H ₂ SO ₄	70
3	FeCl ₃ ·6H ₂ O–CF ₃ COOH	35

* Условия реакции: [Binor-S]:

[EtCN]:[FeCl₃·6H₂O]:[Кислота] = 1:4:0.2:0.2, толуол, 100 °C, 15 мин.

Использование вместо толуола таких растворителей, как гексан, циклогексан, ТГФ, ДМФА, привело к противоречивым результатам (схема 2). Так, при проведении реакции в гексане и циклогексане конверсия бинора-S составила 66 и 57 % соответственно за 30 мин. Температура проведения реакции соответствовала температурам кипения этих растворителей (69 и 81 °C, соответственно). Конверсия бинора-S в среде ДМФА при 100 °C за то же время составила 75%, но основным продуктом реакции в этом случае являлось гидроксипроизводное бинора-S 4, образующееся с выходом 50%. Выход амида 3a составил 20%. С меньшей конверсией (50%) проходит реакция в ТГФ, что согласуется с меньшей температурой кипения

растворителя. Соотношение соединений 3a и 4 составляет примерно 1:1. Таким образом, проведение реакции в полярных растворителях приводит к образованию значительных количеств гидроксипроизводного 4, которое, очевидно, является продуктом взаимодействия карбокатионного интермедиата с водой.

Таким образом, использование бинарной системы катализаторов 20% мол. FeCl₃·6H₂O и 20% *n*-толуолсульфоновой кислоты в условиях МВО позволило добиться четырехкратного уменьшения избытка используемого органического нитрила, сокращения времени протекания реакции и снижения температуры реакции до 100 °C по сравнению с ранее разработанной ⁵ методикой амидирования.

Экспериментальная часть

Исходные пропионитрил (99%, CAS 107-12-0), циклопропилцианид (98%, CAS 5500-21-0), 1,4-дицианобутан (99%, CAS 111-69-3), *o*-толунитрил (98%, CAS 529-19-1) производства фирмы «Acros Organics», 1-адамантанкарбонитрил (97%, CAS 23074-42-2), бензонитрил (99%, CAS 100-47-0) производства фирмы «Sigma-Aldrich» использовали без очистки. Бинор-S был синтезирован по методике ⁹. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записаны на

спектрометре Bruker Avance-III 500 MHz (Германия) с рабочей частотой 500 и 125 МГц соответственно в CDCl_3 , внутренний стандарт – остаточные сигналы растворителя (7.27 м.д. для ядер ^1H , 77.1 м.д. для ядер ^{13}C). Масс-спектры зарегистрированы на хроматомасс-спектрометре GCMS-QP2010Plus (капиллярная колонка SPB-5, $30 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм}$, газ-носитель – гелий, рабочая температура 40–300 °C, 8 °C/мин, температура испарения 280 °C, энергия ионизации 79 эВ). ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Bruker Vertex-70v в тонком слое или вазелине. Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе Carlo Erba 1106. Контроль протекания реакции и чистоту продуктов проводили методом ГЖХ на хроматографе Shimadzu GC-9A, GC-2014 (колонка $2 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$, SE-30 Silicone).

Общая методика амидирования бинора-S.

В круглодонную одногорлую колбу объемом 10 мл помещали раствор 0.188 г (1 ммоль) бинора-S (1) в 1 мл толуола, 0.054 г (0.2 ммоль) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.04 г (0.2 ммоль) *n*-толуолсульфоновой кислоты, 4 ммоль нитрила **2** (0.23 г пропонионитрила, 0.43 г 1,4-дицианобутана, 0.27 г цикло-пропилнитрила, 0.47 г *o*-толуонитрила, 0.21 г бензонитрила, 0.32 г (2 ммоль) 1-адамantanкарбонитрила).

Колбу с реакционной смесью помещали в аппарат для микроволнового синтеза, снабженный обратным холодильником и магнитной мешалкой. Реакцию вели при температуре 100 °C (900 Вт) в течение 15 мин, после чего реакционную смесь промывали водой, экстрагировали этилацетатом ($3 \times 1 \text{ мл}$) и растворитель отгоняли при пониженном давлении. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем или перекристаллизовывали из этилацетата.

10-экзо-Пропиоамидогексацикло [9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадекан (1a). Выход 0.25 г (92%), белые кристаллы, $T_{\text{пл}}$ 144–145 °C (из этилацетата). ИК спектр, (тонкий слой), ν , см^{-1} : 3478, 3300, 1635, 1553. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 5.50 с (1H, CH), 3.90 д (1H, CH), 2.24–1.98 м (1H, CH), 1.98–2.50 м (1H, CH), 2.50–2.015 м (2H, CH_2), 1.97–1.96 м (1H, CH), 1.87–1.85 (1H, CH), 1.73–1.70 м (2 H, CH_2), 1.57–1.44 м (2H, CH_2), 1.37–1.26 м (3H, CH, CH_2), 1.21–1.19 м (2H, CH_2), 1.12–1.09 м (4H, 2CH_2), 0.98–0.91 м (1 H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 9.95 (C^{18}), 56.15 (C^{10}), 46.42 (C^9), 44.23 (C^1), 41.61 (C^2), 40.65 (C^8), 37.17 (C^7), 36.08 (C^{13}), 34.82 (C^{12}), 34.02 (C^{11}), 32.48 (C^{14}), 31.93 (C^6), 29.78 (C^{17}), 15.75 (C^5), 15.41 (C^3), 14.98 (C^4), 172.79 (CO). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 255 [$\text{M}]^+$ (20), 184 (24), 228 (49), 57 (69), 200 (100). Найдено, %: C, 79.40; H 8.97; N 5.50. $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}$. Вычислено, %: C, 79.33; H, 9.01; N, 5.44. M 255.37.

10-экзо-Циклопропиламидгексацикло[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадекан (1b). Выход 0.26 г (94%), белые кристаллы, $T_{\text{пл}}$ 178–180 °C (из этилацетата). ИК спектр, (тонкий слой), ν , см^{-1} : 3319.95 (NH), 1640.73 (CO). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.69–0.7 м (2H, CH_2), 0.95–1.01 м (2H, CH_2), 1.07–1.15 м (2H, 2CH), 1.24–1.26 м (2 H, CH_2), 1.30–1.33 м (2H, CH_2), 1.39–1.41 м (1H, CH), 1.47–1.50 м (1 H, CH), 1.55–1.62 м (1H, CH), 1.74–1.82 м (2H, 2CH), 1.89–1.92 м (1H, CH), 2.01–1.99 м (1H, CH), 2.06–2.08 м (2H, 2CH), 2.10–2.12 м (1H, CH), 3.95–4.13 м (1H, CH–NH), 5.73 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 6.83 (C^{18}), 6.97 (C^{19}), 10.53 (C^{17}), 14.90 (C^4), 15.35 (C^3), 15.67 35 (C^5), 31.89 (C^6), 32.43 (C^{14}), 33.95 (C^{11}), 34.75 (C^{12}), 36.06 (C^{13}), 37.13 (C^7), 40.59 (C^8), 41.54 (C^2), 44.19 (C^1), 37.09 (C^{11}), 46.45 (C^9), 56.36 (C^{10}), 172.55 (CO). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 271.18 (2.1) [$\text{M}]^+$, 270.18 (19.8), 269.18 (100). Найдено, %: C 80.35; H 8.79; N 5.29. $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}$. Вычислено, %: C 80.26; H 8.61; N 5.20. M 271.39.

10-экзо-Адамантиламидгексацикло[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадекан (1c). Выход 0.35 г (95%), белые кристаллы, $T_{\text{пл}}$ 216–218 °C (из этилацетата). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3320.76 (NH), 1624.83 (CO). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.92 (C^4), 15.32 (C^3), 15.65 (C^5), 28.20 (C^{20} , C^{22} , C^{24}), 31.91 (C^6), 32.43 (C^{14}), 33.93 (C^{11}), 34.74 (C^{12}), 36.10 (C^{13}), 36.58 (C^{21} , C^{23} , C^{25}), 37.19 (C^7), 39.33 (C^{17} , C^{19} , C^{26}), 39.99 (C^2), 40.71 (C^8), 41.55 (C^1), 44.22 (C^9), 46.90 (C^{18}), 53.43 (C^{10}), 170.10 (CO). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 365.26 (3.8), 364.26 (27.5), 363.26 (100) [$\text{M}]^+$. Найдено, %: C 82.69, H 9.27, N 3.79. $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{NO}$. Вычислено, %: C 82.60, H 9.15, N 3.85. M 363.54.

10-экзо-Цианобутанамидгексацикло[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадекан (1d). Выход 0.28 г (89%), желтое масло. ИК спектр (тонкий слой), ν , см^{-1} : 1636.49 (CO), 3299.30 (NH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.00–1.03 м (2H, CH_2), 1.15–1.17 м (1H, CH), 1.23–1.27 м (2H, CH_2), 1.33–1.35 м (2H, CH_2), 1.47–1.50 м (1H, CH), 1.54–1.61 м (1H, CH), 1.69–1.70 м (1H, CH), 1.72–1.80 м (4H, 2CH_2), 1.89–1.92 м (1H, CH), 1.97–2.01 м (1 H, CH), 2.02–2.04 м (1H, CH), 2.06–2.08 м (1H, CH), 2.16–2.20 т (2H, CH_2), 2.35–2.39 т (2H, CH_2), 2.54–2.60 дд (1H, CH), 2.84–2.90 дд (1H, CH), 3.90–3.95 м (1H, CH), 4.08–4.14 м (1H, CHNH), 5.30–5.37 д (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.91 (C^4), 15.35 (C^3), 15.69 (C^{19}), 17.01 (C^5), 24.65 (C^{17}), 24.92 (C^{18}), 31.85 (C^6), 32.35 (C^{14}), 33.93 (C^{11}), 34.74 (C^{16}), 35.39 (C^{12}), 36.00 (C^{13}), 37.09 (C^7), 40.55 (C^2), 41.49 (C^8), 44.11 (C^1), 46.41 (C^9), 56.24 (C^{10}), 119.68 (CN), 170.8 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 312.21 (2.5), 311.21 (22), 310 (100) [$\text{M}]^+$. Найдено, %: C 77.45; H 8.39; N 9.11. $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 77.38; H 8.44, N 9.02. M 310.43.

10-экзо-Бензамидогексацiclo[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадекан (1e). Выход 0.28 г (91%), белые кристаллы, $T_{пл}$ 180–181 °C (из этилацетата). ИК спектр (тонкий слой), ν , см⁻¹: 3306, 3058, 2936, 2865, 1630, 1536. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 7.47–7.43 м (2H, CH₂), 7.74–7.72 м (2H, CH₂), 7.40–7.36 м (1H, CH), 6.15–6.13 м (2H, NH), 4.137–4.094 м (1H, CHNH), 2.10–2.02 м (2H, CH₂), 1.97–1.75 м (4H, 2CH₂), 1.65–1.53 м (1H, CH), 1.45–1.35 м (2H, CH₂), 1.29–1.26 м (1H, CH), 1.19–1.16 м (2H, CH₂), 1.05–1.03 м (1H, CH), 0.97–0.89 м (1H, CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 15.06 (C³), 15.47 (C⁵), 15.83 (C⁴), 31.99 (C⁶), 32.52 (C¹¹), 34.04 (C¹⁴), 34.87 (C¹²), 36.23 (C¹³), 37.27 (C⁷), 40.75 (C⁸), 41.64 (C¹), 44.28 (C⁹), 46.54 (C²), 56.86 (C¹⁰), 126.94 (C¹⁸, C²⁰), 128.51 (C¹⁹, C²¹), 131.20 (C²²), 135.10 (C¹⁷), 166.59 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{омн}}$, %): 304 (7), 117 (10), 185 (22), 305 [M]⁺ (30), 200 (91), 105 (100). Найдено, %: C 82.50, H 7.67, N 4.50. C₂₁H₂₅NO. Вычислено, %: C 82.58, H 7.59, N 4.59. M 305.41.

10-экзо-Толуамидгексацiclo[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадекан (1f). Выход 0.32 г (97%), белые кристаллы, $T_{пл}$ 146–148 °C (из этилацетата). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3299.30 (NH), 1636.49 (CO). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 1.09–1.11 м (2H, CH₂), 1.22–1.23 м (1H, CH), 1.28–1.32 м (4H, 2CH₂), 1.39–1.42 м (2H, 2CH), 1.63–1.65 м (1H, CH), 1.66–1.70 м (4H, 2CH₂), 1.80–1.89 м (3H, 3CH), 1.95–1.98 м (1H, CH), 2.03–2.08 м (1H, CH), 2.15–2.17 м (1H, CH), 2.47 с (3H, Ar-CH₃), 4.14–4.16 дд (1H, CH–NH), 5.65–5.68 д (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 15.01 (C⁵), 15.48 (C³), 15.78 (C⁴), 19.79 (Ar-CH₃), 31.88 (C¹⁴), 32.40 (C⁸), 33.98 (C¹), 34.83 (C¹²), 36.14 (C⁶), 37.19 (C⁹), 40.61 (C²), 47.51 (C¹¹), 44.31 (C¹³), 46.63 (C⁷), 56.53 (C¹⁰), 125.67 (Ar-C²¹), 126.69 (Ar-C²²), 129.60 (Ar-C¹⁹), 130.91 (Ar-C²⁰), 135.93 (Ar-CH–CH₃), 137.80 (CO–CH), 168.45 (CO). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{омн}}$, %): 319.19 (100), 320.2 (24.1), 321.20 (3) [M]⁺. Найдено, %: C 82.20, H 8.47, N 4.36. C₂₂H₂₇NO. Вычислено, %: C 82.26, H 8.41, N 4.25. M 321.46.

Литература

1. Mohammadi Z. G., Soltani H. F. Recent Applications of Ritter Reactions in Organic Syntheses // *Chemistry Select.* – 2020. – V.5. – Pp.14349–14379.
2. Chen M.-E., Chen X.-W., Hu Y.-H., Ye R., Lv J.-W., Li B., Zhang F.-M. Recent advances of Ritter reaction and its synthetic applications // *Organic Chemistry Frontiers.* – 2021. – V.8. – Pp.4623–4664.
3. Vankar Y.D., Kumaravel G.R. Ritter Reaction with Cyclopropyl Ketones and Cyclopropyl Alcohols: Synthesis of N-Actyl- γ -Keto and N-Acyl Homoallyl Amines // *Synth. Commun.* – 1989. – V.19. – Pp.2181–2198.
4. Huang H., Ji X., Xiao F., Deng G. Copper (I)/Lewis acid triggered ring-opening coupling reaction of cyclopropenes with nitriles // *J. RSC Adv.* – 2015. – V.5. – Pp.26335–26338.
5. Khusnutdinov R.I., Egorova T.M., Aminov R.I., Mayakova Y.Y., Mescheryakova E.S. Amidation of deltacyclene and hexacyclic norbornadiene dimers with acetonitrile and water catalyzed by FeCl₃·6H₂O. // *Synth. Commun.* – 2020. – V.50. – Pp.564–570.
6. Khusnutdinov R.I., Egorova T.M., Khalilov L.M., Meshcheriakova E.S., Dzhemilev U.M. Direct and stereoselective iron-catalyzed amidation of binor-S with alkyl and aryl cyanides in water // *Synthesis.* – 2018. – V.50. – Pp.1555–1559.
7. Khusnutdinov R.I., Egorova T.M., Aminov R.I., Mescheryakova E.S., Khalilov L.M. Iron (III) chloride promoted Ritter amidation of saturated cyclopropane-containing polycyclic hydrocarbons // *Mendelev Communications.* – 2020. – V.30. – Pp.369–71.
8. Priece P., Lopez-Sanchez J.A. Advantages and limitations of microwave reactors: from chemical synthesis to the catalytic valorization of biobased chemicals // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering.* – 2018. – V.7. – Pp.3–21.
9. Schrauzer G.N., Bastian B.N., Fosselius G.A. π -Complex Multicenter Reactions Promoted by Binuclear Catalyst Systems «Binor-S», a New Heptacyclotetradecane via Stereospecific Dimerization of Bicycloheptadiene // *J. Am. Chem. Soc.* – 1966. – V.88. – Pp.4890–4894.

References

1. Mohammadi Z. G., Soltani H. F. [Recent Applications of Ritter Reactions in Organic Syntheses]. *Chemistry Select*, 2020, vol.5, pp.14349–14379.
2. Chen M.-E., Chen X.-W., Hu Y.-H., Ye R., Lv J.-W., Li B., Zhang F.-M. [Recent advances of Ritter reaction and its synthetic applications]. *Organic Chemistry Frontiers*, 2021, vol.8, pp.4623–4664.
3. Vankar Y.D., Kumaravel G.R. [Ritter Reaction with Cyclopropyl Ketones and Cyclopropyl Alcohols: Synthesis of N-Actyl- γ -Keto and N-Acyl Homoallyl Amines]. *Synth. Commun.*, 1989, vol.19, pp.2181–2198.
4. Huang H., Ji X., Xiao F., Deng G. [Copper (I)/Lewis acid triggered ring-opening coupling reaction of cyclopropenes with nitriles]. *J. RSC Adv.*, 2015, vol.5, pp.26335–26338.
5. Khusnutdinov R.I., Egorova T.M., Aminov R.I., Mayakova Y.Y., Mescheryakova E.S. [Amidation of deltacyclene and hexacyclic norbornadiene dimers with acetonitrile and water catalyzed by FeCl₃·6H₂O]. *Synth. Commun.*, 2020, vol.50, pp.564–570.
6. Khusnutdinov R.I., Egorova T.M., Khalilov L.M., Meshcheriakova E.S., Dzhemilev U.M. [Direct and stereoselective iron-catalyzed amidation of binor-S with alkyl and aryl cyanides in water]. *Synthesis*, 2018, vol.50, pp.1555–1559.
7. Khusnutdinov R.I., Egorova T.M., Aminov R.I., Mescheryakova E.S., Khalilov L.M. [Iron (III) chloride promoted Ritter amidation of saturated cyclopropane-containing polycyclic hydrocarbons]. *Mendelev Communications*, 2020, vol.30, pp.369–71.
8. Priece P., Lopez-Sanchez J.A. [Advantages and limitations of microwave reactors: from chemical synthesis to the catalytic valorization of biobased chemicals]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, vol.7, pp.3–21.
9. Schrauzer G.N., Bastian B.N., Fosselius G.A. [π -Complex Multicenter Reactions Promoted by Binuclear Catalyst Systems «Binor-S», a New Heptacyclotetradecane via Stereospecific Dimerization of Bicycloheptadiene]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, vol.88, pp.4890–4894.

И. А. Красовицкая (ст. преп.), С. В. Холодаева (магистрант), Н. В. Котова (к. х. н., доц.)

СОРБЦИЯ КОКАРБОКСИЛАЗЫ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ НА СОРБЕНТАХ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ

Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет, кафедра биотехнологии
197376, г. Санкт-Петербург, ул. проф. Попова, 14; e-mail: krasovizkaya.irina@pharminnotech.com

I. A. Krasovitskaya, S. V. Kholodaeva, N. V. Kotova

SORPTION OF COCARBOXYLASE BY VARIOUS SORBENTS IN STATIC CONDITIONS

St. Petersburg State Chemical and Pharmaceutical University

14, Prof. Popova Str., 197376, St. Petersburg, Russia; e-mail: krasovizkaya.irina@pharminnotech.com

Представлены объединенные результаты исследований процесса сорбции кокарбоксилазы на катионитах и анионитах различной структуры с целью подбора эффективного и доступного сорбента для разработки технологии выделения и очистки кокарбоксилазы. Установлено, что сорбенты ABER HPR 1100, MN-500, КУ-2-20, S950, A-847, A-100, A-600 превосходят традиционный КУ-23 по большинству показателей. Наиболее перспективным для создания импортонезависимой технологии является применение сульфокатионита отечественного производства КУ-2-20.

Ключевые слова: анионит; диабет; изотерма; катионит; кокарбоксилаза; сердечно-сосудистые заболевания; сорбент; сорбция; тиаминдифосфат; тиаминпирофосфат.

Кокарбоксилаза (тиаминдифосфат, ТДФ, тиаминпирофосфат, ТПФ) – дифосфорный эфир витамина В1 (тиамина). ТДФ является составной частью целого ряда ферментов в организме, его дефицит способствует развитию кетоацидоза, приводит к нарушениям периферической чувствительности, невралгиям, слабости сердечной мышцы^{1,2}. Кокарбоксилазу в форме гидрохлорида применяют в составе комплексной терапии для лечения диабетической полиневропатии у пациентов с сахарным диабетом, при нарушениях сердечного ритма, недостаточности коронарного кровообращения³; показана возможность применения кокарбоксилазы в терапии онкологии^{4,5}. Сердечно-сосудистые заболевания, сахарный диабет, рак являются основной причиной смертности населения в мире, в связи с чем Всемирная организация здравоохранения стимулирует и поддерживает принятие мер по улучшению обеспечения насе-

The paper presents the combined results of experience to study the cocarboxylase sorption process on cation and anion exchangers of various structures in order to select an effective and affordable sorbent for cocarboxylase isolation and purification technology development. The sorbents ABER HPR 1100, MN-500, KU-2-20, S950, A-847, A-100, A-600 surpass the traditional KU-23 in most indicators. The use of domestically produced sulfonic cation exchanger KU-2-20 is the most promising for an import-independent technology creation.

Key words: anion exchanger; cardiovascular diseases; cation exchanger; cocarboxylase; diabetes isotherm; sorbent; sorption; thiamine diphosphate; thiamine pyrophosphate.

ления лекарственными препаратами для лечения данных заболеваний⁶⁻¹⁰.

Согласно традиционной технологии кокарбоксилазу получают путем фосфорилирования тиамин с помощью пирофосфорной кислоты и фосфорного ангидрида. В результате фосфорилирования образуется смесь, содержащая близкие по структуре соединения: тиамин, моно-, ди- и трифосфорные эфиры тиамин. Выделение дифосфорного эфира (кокарбоксилазы) из данной смеси проводят хроматографическим методом на полимерном сорбенте – сульфокатионите КУ-23¹¹. Данная технология характеризуется рядом недостатков: низкий выход целевого продукта; сорбент КУ-23 не производится на территории России, и в настоящее время его поставки в Россию затруднены. Актуальным является поиск путей усовершенствования традиционной технологии.

В настоящее время на рынке присутствует большое количество высокоэффективных сорбентов, в том числе отечественного производства,

Дата поступления 06.02.23

применение которых для выделения кокарбоксилазы изучено недостаточно. Многие из них обладают сходной структурой и свойствами с КУ-23, предположительно могут превосходить его по большинству показателей и послужить эффективной заменой труднодоступного сорбента на производстве.

Цель настоящей работы – подбор сорбента для разработки сорбционно-хроматографической технологии выделения и очистки кокарбоксилазы.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования использовали следующие сорбенты: макропористый сульфокатионит MN-500, макропористый хелатный сорбент S950, сульфокатиониты гелевой структуры ABER HPR 1100 и КУ-2-20, аниониты: гелевый А-847, макропористый А-100 (функциональные группы – третичный амин) и гелевый А-600 (функциональные группы – четвертичный аммоний). Исследование проводили на модельном растворе кокарбоксилазы, полученном из субстанции производства ООО «Компания «ДЕКО», и модельном растворе тиамина (Sigma-Aldrich).

В статических условиях сорбцию кокарбоксилазы проводили при соотношении 2 мг сорбента на 1 мл раствора, температуре 20–22 °С, постоянном перемешивании на шейкере BioSan ES-20/60 в течение 24 ч. Для подбора условий предварительно провели процесс при концентрации исходного раствора 12 мг/мл и значениях pH раствора 0.0–12.0. Определяли равновесную концентрацию кокарбоксилазы в растворах ($C_{равн}$, мг/мл), рассчитывали емкость сорбции (Q , мг/г) и строили графики зависимости $Q = f(pH)$.

Исследование равновесных параметров сорбции кокарбоксилазы на анионитах проводили при концентрации исходного раствора кокарбоксилазы 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, мг/мл и pH = 7.5. Определяли равновесную концентрацию кокарбоксилазы в растворах, рассчитывали емкость сорбции и строили изотермы сорбции в координатах $Q = f(C_{равн})$. Рассчитывали коэффициент распределения (K_d , мл/г) как тангенс угла наклона секущей к точке изотермы сорбции, соответствующей максимальной емкости сорбции при равновесии.

Кинетику сорбции исследовали в аналогичных условиях, концентрация исходного раствора кокарбоксилазы составляла 12 мг/мл. Отбирали пробы раствора для определения концентрации кокарбоксилазы через 1, 3, 5, 7, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150 мин от начала эксперимента, рассчитывали степень завершенности процесса F и строили кинетические кривые – зависимости степени

завершенности от времени процесса в координатах $F = f(\sqrt{t})$. Рассчитывали коэффициент диффузии ($\bar{D}$, м²/с) по формуле:

$$\bar{D} = A \cdot \tan \alpha \cdot d_q^2,$$

где A – числовой коэффициент, зависящий от формы зерна сорбента ($A = \pi/144$);

α – угол наклона начального прямолинейного участка кинетической кривой;

d_q – диаметр частицы сорбента, м.

Сорбцию кокарбоксилазы и тиамина из модельных растворов в динамических условиях проводили при исходных концентрациях растворов 12 мг/мл на колонке 1.5×10 см, температура составляла 20–22 °С. При сорбции на катионитах использовали следующие условия: pH сорбции 0.0, раствор для промывки колонки после нанесения пробы – 1 н. HCl, элюент – буферный раствор ацетата аммония pH = 5.5 (согласно заводской технологии). Условия при сорбции на анионитах: pH сорбции 7.5, раствор для промывки колонки – буферный раствор Трис-HCl (pH = 7.5), элюент – 0.05 М раствор NaCl в Трис-HCl-буфере. Скорость пропускания раствора составляла 1.5 мл/мин. На выходе из колонки отбирали фракции по 2 мл, определяли в них концентрацию кокарбоксилазы и тиамина.

Определение концентрации кокарбоксилазы и тиамина в растворах проводили спектрофотометрически на основании калибровочной зависимости концентрации вещества от оптической плотности раствора при длине волны 245 нм. Для измерения оптической плотности использовали спектрофотометр СФ-2000.

Проведена статистическая обработка всех экспериментальных данных, далее указаны значения с соответствующими доверительными интервалами, рассчитанными по критерию Стьюдента. Все эксперименты проводились не менее чем в трех повторностях. Для подтверждения воспроизводимости и достоверности результатов рассчитывали стандартное отклонение среднего результата и контрольный критерий однородности выборки. Значение доверительной вероятности составило 0.95.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости емкости сорбции кокарбоксилазы на анионитах от pH раствора.

Из рис. 1 следует, что сорбцию кокарбоксилазы на исследуемых анионитах необходимо проводить при pH = 7.5, так как в этом случае емкость сорбции наибольшая.

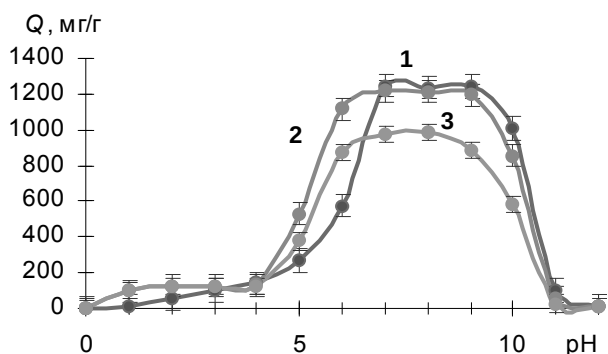


Рис. 1. Зависимость емкости сорбции кокарбоксилазы от pH раствора: 1 – A-847; 2 – A-100; 3 – A-600

На основании анализа равновесных и кинетических параметров сорбции кокарбоксилазы на различных катионитах нами были отобраны четыре сорбента, обладающие высокой емкостью, избирательностью и скоростью сорбции и превосходящие используемый в традиционной технологии КУ-23 по большинству показателей, а также сульфокатиониты ABER HPR 1100, MN-500, КУ-2-20 и макропористый хелатный сорбент S950. В настоящей работе также представлены результаты аналогичных исследований сорбции также и на анионообменных сорбентах, поскольку предполагается изучение возможности хроматографического разделения тиамин и его эфиров в производственных условиях за счет различного количества фосфатных групп в их молекулярной структуре.

В результате исследования равновесных параметров сорбции кокарбоксилазы на анионитах были получены изотермы, представленные на рис. 2.

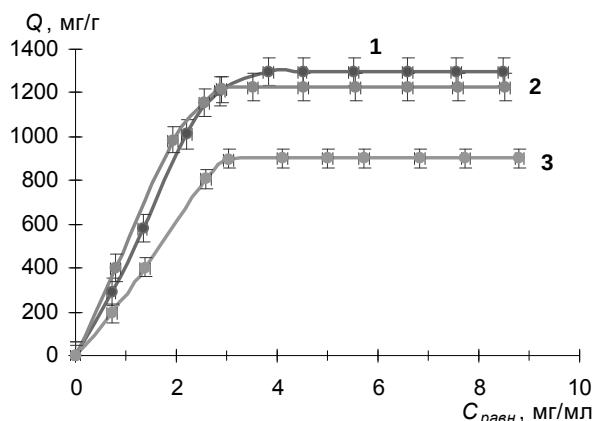


Рис. 2. Изотермы сорбции кокарбоксилазы на сорбентах: 1 – A-847; 2 – A-100; 3 – A-600

Из рис. 2 видно, что изотермы, полученные при сорбции кокарбоксилазы на сорбентах A-847, A-100, A-600 имеют вид изотерм Ленгмюра¹², что говорит о статистическом распределении молекул на сорбенте: каждая молекула сорбируется на отдельном сорбционном центре, молекулы располагаются плотно друг к другу, но при этом не взаимодействуют между собой.

В табл. 1 представлены максимальные емкости исследуемых анионитов и рассчитанные коэффициенты распределения.

Таблица 1

Результаты экспериментов по изучению равновесных параметров сорбции кокарбоксилазы

Сорбент	Максимальная емкость сорбции Q_s , мг/г	Коэффициент распределения K_d , мл/г
ABER HPR 1100	1420.24 ± 71.00	314.20 ± 0.50
MN-500	1364.31 ± 68.20	177.18 ± 0.50
A-847	1296.57 ± 64.80	287.92 ± 0.50
A-100	1229.32 ± 61.50	350.23 ± 0.50
S950	963.10 ± 48.20	115.27 ± 0.50
A-600	901.15 ± 45.10	219.26 ± 0.50
КУ-2-20	622.33 ± 31.12	105.30 ± 0.50
КУ-23	290.64 ± 14.50	36.38 ± 0.50

Коэффициент распределения K_d характеризует избирательность сорбции¹³, оценка которой важна для данного исследования, поскольку необходимо подобрать сорбент для эффективного разделения веществ, близких по строению к кокарбоксилазе. Показано, что все исследуемые сорбенты обладают более высокой емкостью и избирательностью сорбции, чем используемый в настоящее время КУ-23. Наибольшие значения емкости и коэффициента распределения характерны для ABER HPR 1100, A-847 и A-100.

Результаты исследования кинетики процесса сорбции представлены в виде кинетических кривых на рис. 3 и рассчитанных значений коэффициента диффузии в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что исследуемые сорбенты обладают сравнимыми значениями коэффициентов диффузии. Наибольшее значение коэффициента получено для КУ-2-20, следовательно, данный сорбент обладает наиболее высокой скоростью сорбции¹². Коэффициенты диффузии для сорбентов S950, A-847, A-100, ABER HPR 1100, A-600 на один, а для MN-500 – на два порядка ниже, чем у КУ-23.

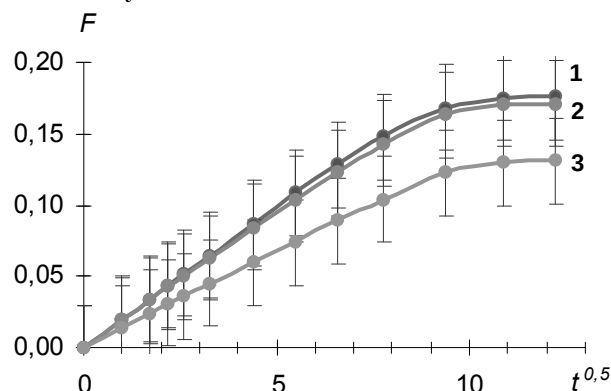


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции кокарбоксилазы на сорбентах: 1 – A-847; 2 – A-100; 3 – A-600

Исследован процесс сорбции кокарбоксилазы и тиаминиз из модельных растворов в динамических условиях. На рис. 4 приведены выборочные выходные кривые сорбции на катионитах (рис. 4а) и анионитах (рис. 4б). Внутри групп сорбентов, сходных по заряду, графики выглядели аналогично.

Таблица 2

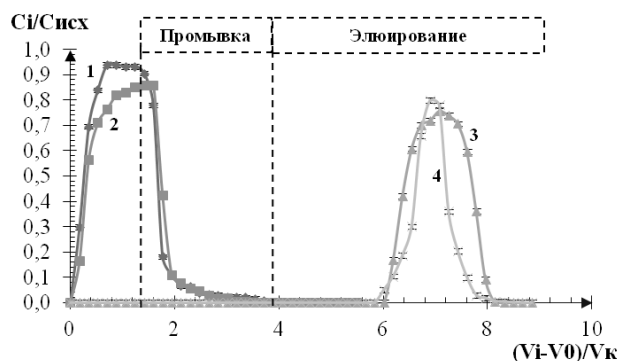
Результаты экспериментов по изучению кинетики сорбции кокарбоксилазы

Сорбент	Коэффициент диффузии $\bar{D}$, м ² /с
КУ-2-20	$(1.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-10}$
КУ-23	$(4.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-11}$
S950	$(3.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-12}$
A-847	$(3.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-12}$
A-100	$(3.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-12}$
ABER HPR 1100	$(2.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-12}$
A-600	$(1.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-12}$
MN-500	$(8.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-13}$

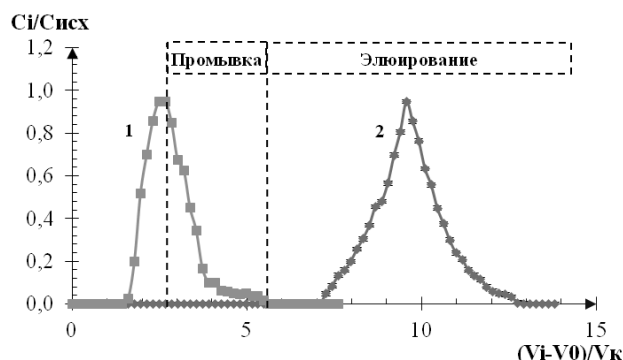
Сорбция кокарбоксилазы и тиаминиз из модельных растворов на исследуемых сорбентах соответствует теоретическим закономерностям. При сорбции на катионитах первым выходит пик кокарбоксилазы (тиаминдифосфата), на анионитах – пик тиаминиз, что связано с разностью заряда: молекула тиаминиз не имеет в своем составе отрицательно заряженных группировок, вследствие чего сродство тиаминиз к катионообменным сорбентам больше, а к анионообменным – меньше, чем у кокарбоксилазы. На хроматограмме наблюдается четкое разделение пиков, таким образом, на исследуемых сорбентах можно проводить процесс отделения тиаминиз от продуктов реакции фосфорилирования.

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что сульфокатиониты АВЕР HPR 1100, MN-500, КУ-2-20, макропористый хелатный сорбент S950 и аниониты А-847, А-100,

А-600 обладают более высокой емкостью и избирательностью сорбции, чем традиционный сорбент КУ-23.



а



б

Рис. 4. Выходные кривые процесса динамической сорбции кокарбоксилазы и тиаминиз из модельных растворов на сорбентах:

а: – 1 – КУ-2-20, кокарбоксилаза; 2 – АВЕР HPR 1100, кокарбоксилаза; 3 – АВЕР HPR 1100, тиамин; 4 – КУ-2-20, тиамин;

б: 1 – А-847, тиамин; 2 – А-847, кокарбоксилаза

Среди исследуемых сорбентов только КУ-2-20 превосходит КУ-23 по показателю скорости сорбции. Следует отметить, что сорбент КУ-2-20 производится в России. Таким образом, для разработки отечественной импортонезависимой сорбционно-хроматографической технологии наиболее перспективен выбор сульфокатионита КУ-2-20.

Литература

1. Мкртумян А. М., Маркова Т. Н., Подачина С. В. Возможность применения препарата Кокарнит при лечении диабетической полинейропатии // Эффективная фармакотерапия. – 2016. – №(37). – С.6-11.
2. Матюха Л., Гавалко Ю., Гавалко А. Возможности применения препарата «Кокарбоксилаза-форте» в клинической практике // Библиотека семейного врача и семейной медсестры. – 2014. – №2(47). – С.8-12.
3. Кокарбоксилаза [Электронный ресурс] // Большая советская энциклопедия. – Режим доступа: <http://bse.sci-lib.com/article062606.html>.

References

1. Mkrtumyan A. M., Markova T. N., Podachina S. V. *Vozmozhnost' primeneniya preparata Kokarnit pri lechenii diabeticheskoy polineuropatii* [The possibility of using Cocarnit in the treatment of diabetic polyneuropathy]. *Effektivnaya farmakoterapiya* [Effective pharmacotherapy. Endocrinology], 2016, no.(37), pp.6-10.
2. Matyukha L., Gavalko Yu., Gavalko A. *Vozmozhnosti primeneniya preparata «Kokarboksilaza-forte» v klinicheskoy praktike* [Possibilities of using the drug «Cocarboxylase-forte» in clinical practice]. *Biblioteka semeynogo lekarya i semeynoy medsestry* [Family Physician and Family Nurse Library], 2014, no.2(47), pp. 8-12.

4. Bunik V. I., Aleshin V. A., Xiaoshan Zhou, Tabakov V. Y., Karlsson A. Activation of Mitochondrial 2-Oxoglutarate Dehydrogenase by Cocarboxylase in Human Lung Adenocarcinoma Cells A549 Is p53/p21-Dependent and Impairs Cellular Redox State, Mimicking the Cisplatin Action // *International Journal of Molecular Sciences*.– 2020.– №21(11).– 23 p.
5. Aleshin V. A., Xiaoshan Zhou, Shuba Krishnan, Karlsson A., Bunik V. I. Interplay Between Thiamine and p53/p21 Axes Affects Antiproliferative Action of Cisplatin in Lung Adenocarcinoma Cells by Changing Metabolism of 2-Oxoglutarate/Glutamate // *Frontiers in Genetics*.– 2021.– №12.– 658446.
6. Куликов А. Н., Береснева О. Н., Парастаева М. М., Оковитый С. В., Иванова Г. Т., Ивкин Д. Ю., Ивкина А. С., Левыкина Е. Н., Зарайский М. И., Карпов А. А., Кучер А. Г., Зубина И. М., Галкина О. В., Каюков И. Г. Влияние эмпаглифлозина на состояние почек у нормогликемических крыс с сердечной недостаточностью // *Нефрология*.– 2017.– Т.21, №2.– с. 83-92.
7. Казаченко А. А., Оковитый С. В., Куликов А. Н., Ивкин Д. Ю., Шустов Е. Б. Экспериментальное моделирование хронической сердечной недостаточности // *Биомедицина*.– 2013.– №3.– С.41-48.
8. Беляева И. А., Овсянникова А. К., Рымар О. Д. Роль сахарного диабета типа MODY в структуре гестационного сахарного диабета // *Доктор.Ру*.– 2021.– №20(11).– С.68-72.
9. Диабет [Электронный ресурс] // Информационные бюллетени Всемирной организации здравоохранения.– 2022.– Режим доступа: <https://www.who.int/ru/news-room/fact-sheets/detail/diabetes>.
10. Сердечно-сосудистые заболевания [Электронный ресурс] // Информационные бюллетени Всемирной организации здравоохранения.– 2017.– Режим доступа: [https://www.who.int/ru/news-room/fact-sheets/detail/cardiovascular-diseases-\(cvds\)](https://www.who.int/ru/news-room/fact-sheets/detail/cardiovascular-diseases-(cvds)).
11. Патент №2041229, РФ. Способ получения фосфорных эфиров тиамин / Поляченко В. М., Юркевич А. М., Махкамов Х. М., Леонтьева Л. И., Ядгаров Э. Г. [Электронный ресурс] // Оpubл. 09.08.1995.
12. Сухова А. А., Меленевский А. Т., Павлова Е. Н., Никифорова Е. С., Демин А. А. Кинетико-динамические параметры процесса сорбции и основные характеристики композиционного целлосорбента с включенной микродисперсией наноалмазов в качестве сорбирующего материала // *Сорбционные и хроматографические процессы*.– 2013.– Т.13., Вып. 6.– С.850-857.
13. Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена.– Санкт-Петербург: «Химия», 1970.– 336 с.
3. *Kokarboksilaza* [Cocarboxylase]. Available at: <http://bse.sci-lib.com/article062606.html>
4. Bunik V. I., Aleshin V. A., Xiaoshan Zhou, Tabakov V. Y., Karlsson A. [Activation of Mitochondrial 2-Oxoglutarate Dehydrogenase by Cocarboxylase in Human Lung Adenocarcinoma Cells A549 Is p53/p21-Dependent and Impairs Cellular Redox State, Mimicking the Cisplatin Action]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2020, no.21(11), 23 p.
5. Aleshin V. A., Xiaoshan Zhou, Shuba Krishnan, Karlsson A., Bunik V. I. [Interplay Between Thiamine and p53/p21 Axes Affects Antiproliferative Action of Cisplatin in Lung Adenocarcinoma Cells by Changing Metabolism of 2-Oxoglutarate/Glutamate]. *Frontiers in Genetics*, 2021, no.12, art.658446.
6. Kulikov A. N., Beresneva O. N., Parastaeva M. M., Okovityi S. V., Ivanova G. T., Ivkin D. Yu., Ivkina A. S., Levykina E. N., Zarskiy M. I., Karpov A. A., Kucher A. G., Zubina I. M., Galkina O. V., Kaiukov I. G. *Vliyanie empagliflozina na sostoyanie pochech u normoglikemicheskikh kryis s serdechnoy nedostatochnost'yu* [Influence of empagliflozin on the kidneys in normoglycemic rats with heart failure]. *Nefrologiya* [Nephrology], 2017, vol.21, no.2, pp.83-92.
7. Kazachenko A. A., Okovityi S. V., Kulikov A. N., Ivkin D. Yu., Shustov E. B. *Ekspperimental'noe modelirovanie khronicheskoy serdechnoy nedostatochnosti* [Experimental modeling of chronic heart insufficiency]. *Biomeditsina* [Biomedicine], 2013, no.3, pp.41-48.
8. Belyaeva I. A., Ovsyannikova A. K., Rymar O. D. *Rol' sakharnogo diabeta tipa MODY v strukture gestatsionnogo sakharnogo diabeta* [Maturity-Onset Diabetes of the Young and the Structure of Gestational Diabetes Mellitus]. *Doktor.Ru*, 2021, no.20(11), pp.68-72.
9. *Diabet* [Diabetes]. Available at: <https://www.who.int/ru/news-room/fact-sheets/detail/diabetes>. (accessed 2022)
10. *Serdechno-sosudistye zabolevaniya* [Cardiovascular diseases]. Available at: [https://www.who.int/ru/news-room/fact-sheets/detail/cardiovascular-diseases-\(cvds\)](https://www.who.int/ru/news-room/fact-sheets/detail/cardiovascular-diseases-(cvds)). (accessed 2017)
11. Poliachenko V. M., Iurkevich A. M., Makhkamov Kh. M., Leont'eva L. I., Iadgarov E. G. *Sposob polucheniya fosfornykh efirov tiamina* [Obtaining method of thiamine phosphoric esters]. Patent RF no.2041229, 1995.
12. Sukhova A. A., Melenevskiy A. T., Pavlova E. N., Nikiforova E. S., Demin A. A. *Kinetiko-dinamicheskie parametry protsessy sorbtzii i osnovnye kharakteristiki kompozitsionnogo tsellosorbenta s vkluchennoi mikrodispersiei nanoalmazov v kachestve sorbiriushchego materiala* [Kinetic-dynamic parameters of sorption process and the main characteristics of composite cellosorbent with included nanodiamond microdispersion as a sorbent material]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy* [Sorption and chromatography processes], 2013, vol.13, no.6, pp.850-857
13. Kokotov Yu. A., Pasechnik V. A. *Ravnovesie i kinetika ionnogo obmena* [Equilibrium and kinetics of ion exchange]. Saint-Petersburg, «Khimiya2 Publ., 1970, 336 p.

С. В. Киселева (асп.), Э. Р. Насибуллина (студ.), Д. М. Аминева (студ.),
А. Д. Гарифуллина (студ.), Н. Н. Руднева (студ.), Л. Х. Халимова (к.т.н., доц.)

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И ОЦЕНКА ДЕСТРУКТИВНОГО ПОТЕНЦИАЛА ЛАККАЗЫ ГРИБА *FOMES FOMENTARIUS* ВКПМ F-1531

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

S. V. Kiseleva, E. R. Nasibullina, D. M. Amineva,
A. D. Garifullina, N. N. Rudneva, L. Kh. Khalimova

OPTIMIZATION OF CONDITIONS OF SYNTHESIS AND EVALUATION OF DESTRUCTIVE POTENTIAL OF LACCASE FROM *FOMES FOMENTARIUS* VKPM F-1531

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: kiselevabtmp@gmail.com

С целью получения высокоактивных внеклеточных препаратов лакказы гриба *F. fomentarius* F-1531 изучено влияние начального pH среды, а также наличия эффективного индуктора/стимуляторов в среде (сульфата меди, лигносульфоната, пирокатехина, экстракта опилок, этанола, глицерина, льняной муки) на продукцию оксидазных ферментов с лакказной активностью в процессе жидкофазного роста. Оптимальные условия синтеза соответствовали максимальной лакказной активности культуральных жидкостей, полученных при росте гриба на модифицированной глюкозо-пептонной среде (200 мг/л CuSO_4) в присутствии этанола (1%) или экстракта опилок лиственных пород (1%). Полученные неочищенные и очищенные препараты лакказы *F. fomentarius* F-1531 использованы для изучения деградации фенола в концентрации 250-500-1000 мг/л, в результате которой формировались нерастворимые в воде осадки продуктов окисления темно-бурого цвета с выходом 60–80 %. Основным мономерным продуктом окисления фенола очищенной лакказой (760 ед/мл) являлся пирокатехин, обнаруженный методом хромато-масс-спектрометрии в супернатантах реакционной смеси в начальный период трансформации.

Ключевые слова: базидиомицеты; гриб *Fomes fomentarius*; деструкция; лакказа; оптимизация; поликатехолы; фенол.

In order to obtain highly active extracellular preparations of laccase from the fungus *F. fomentarius* F-1531, we studied the effect of the initial pH of the medium, the presence of effective inducer/stimulators in the medium (copper sulfate, lignosulfonate, catechol, sawdust extract, ethanol, glycerin, flax flour) on the production of oxidase enzymes with laccase activity during liquid cultivation. The optimal synthesis conditions corresponded to the maximum laccase activity of culture liquids, which were obtained during the cultivation of strain on a modified glucose-peptone medium (200 mg/l CuSO_4) in the presence of ethanol (1%) or hardwood sawdust extract (1%). The crude and purified laccase of *F. fomentarius* F-1531 were used to study the degradation of phenol at concentrations of 250-500-1000 mg/l, with the formation of water-insoluble precipitates of dark brown oxidation products with a yield of 60–80 %. The main monomeric product of phenol oxidation with purified laccase (760 U/ml) was pyrocatechin, which was detected by chromat-mass spectrometry in the supernatants of the reaction mixture in the initial period of transformation.

Key words: basidiomycetes; destruction; laccase; optimization; mushroom *Fomes fomentarius*; polycatechols; phenol.

Лакказы базидиомицетов являются мощным инструментом в вопросах биоремедиации окружающей среды от ксенобиотиков, в первую очередь, фенола и фенолсодержащих продуктов, относящихся к наиболее распространенным и токсичным веществам после нефтепродуктов и тяжелых металлов¹⁻³. При этом медьсодержащие ферменты лакказы, как известно, катализируют одноэлектронное восстановление O_2 до H_2O и одноэлектронное окисление органических субстратов, преимущественно фенольных соединений, в соответствующие феноксирадикалы, отличающиеся нестабильностью и повышенной токсичностью, которые далее вступают в реакции полимеризации с образованием высокомолекулярных продуктов, что приводит к удалению их из среды⁴⁻⁶.

Современное направление, связанное с использованием оксидазных ферментов микроорганизмов, например, в области экологии, для удаления фенолов из продуктов питания, детекции и мониторинге фенолсодержащих продуктов в проблемных акваториях/территориях, биологической очистки сточных вод и выбросов промышленных предприятий и т.п. направлено на интенсификацию производства таких ферментных препаратов и их удешевление^{7,8}.

В качестве объекта изучения рассматривали выделенный нами изолят ксилотрофного базидиомицета штамм *F. fomentarius* F-1531 – продуцент лакказных ферментов.

В настоящей работе с целью оптимизации условий синтеза внеклеточных фенолоксидазных ферментов гриба *F. fomentarius* F-1531 исследовано влияние начального показателя pH среды и стимуляторов синтеза лакказы.

Поиск оптимальных условий биосинтеза осуществляли в процессе поверхностного культивирования гриба *F. fomentarius* F-1531 на жидких средах в стационарных условиях при 22 °C. В качестве контрольного варианта использовали оптимизированную глюкозо-пептонную среду (ГПС), содержащую 1.4% глюкозы⁹⁻¹¹.

Известно, что индукторами многочисленных индуцибельных ферментов являются субстраты, а также отдельные соединения, влияющие на экспрессию генов, кодирующих синтез ферментов. Синтез ферментов лакказы у микроорганизмов кодируется семейством генов и продуцируется в форме множества изоферментов¹². Так, в ряде работ было показано, что для ксилотрофных базидиомицетов, продуцирующих, в первую очередь, оксидазные ферменты лакказы, гены, кодирующие изоферменты лакказы, могут регулироваться по-разному⁸⁻¹⁰. Наиболее часто среди индукторов лакказы выступает медь как главный элемент каталитического центра лакказы, осуществляющий перенос электронов¹³.

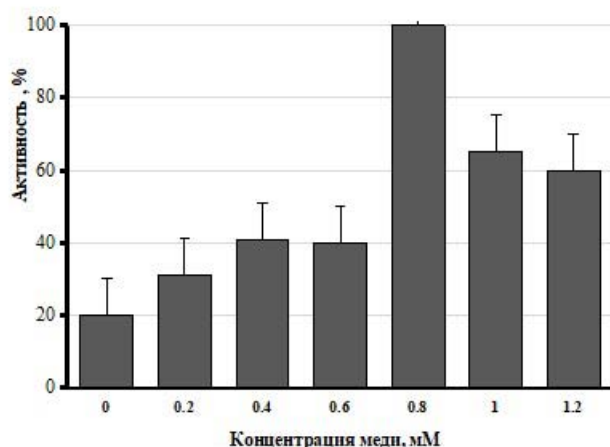
Для представителей наиболее изученных продуцентов лакказы – грибов рода *Trametes* (*T. versicolor*, *T. hirsuta* и др.) получены данные по стимулированию синтеза лакказ в присутствии спиртов: этанола, глицерина, толуола; лигнинных соединений на основе экстрактов опилок или нативных опилок; субстратов действия лакказы (галловой кислоты, гваякола, ABTS и др.). Так, некоторые из них экспрессируются конститутивно, другие экспрессируются при индукции такими ароматическими соединениями лигнинов, как крафт-лигнин, ксилитин, вератриловый спирт и др.¹⁴⁻¹⁶.

О синтезе внеклеточных фенолоксидазных ферментов в процессе культивирования судили по уровню окислительной активности культуральной жидкости в реакции окисления пирокатехина. Данные в пользу введения в состав среды ГПС (КС), этанола или глицерина с целью повышения внеклеточной фенолоксидазной активности, в том числе гриба *F. fomentarius* F-1531, были показаны ранее⁹⁻¹¹.

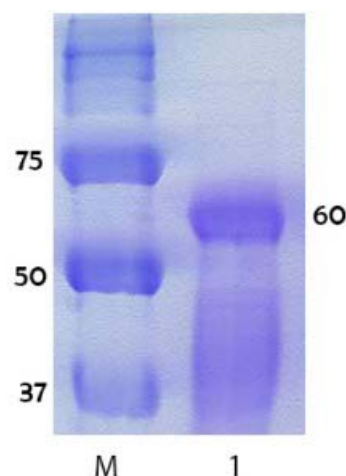
Известны работы по исследованию условий оптимизации синтеза лакказ ксилотрофного гриба *Fomes fomentarius*. Так, для штамма *Fomes fomentarius* MUCL 35117 показана индукция синтеза лакказы гриба на среде, содержащей пшеничные отруби с 2 мМ сульфата меди. При этом лакказная активность препарата составила 27 ед/мл¹⁷. Оптимизация среды для максимальной продукции лакказы грибом *F. fomentarius* BM-745 проведена в присутствии только комплексных источников органического азота – дрожжевого экстракта и пептона¹⁸. Для штамма *Fomes fomentarius* (CCBAS 534) показано, что для высокого синтеза лакказы необходима целлюлоза в качестве источника углерода без внесения азота в среду¹⁹.

Ранее нами были изучены условия синтеза лакказ в присутствии ионов меди и определена оптимальная концентрация в среде, соответствующая 200 мг/л (0.8 мМ), рис. 1А²⁰.

С целью получения высокоактивных препаратов лакказы гриба *F. fomentarius* F-1531 и сравнения полученных максимальных активностей изучали влияние описанных в литературе разнообразных стимуляторов и индукторов синтеза лакказ для лигнинразрушающих грибов, в том числе, учитывая видовую принадлежность исследуемого гриба, те субстраты и индукторы, что оказывали заметное влияние на другие штаммы гриба *F. fomentarius*. Изучаемый ряд индукторов (этанол, глицерин; лигносульфонат; пирокатехин, льняная мука; опилки) вносили при засеве модифицированной питательной среды ГПС, содержащей 1.4 % глюкозы и соли меди (200 мг/л). Ионы меди во избежание ингибирования роста гриба вносили в питательную среду на 3 сут.



А



Б

Рис. 1. А – Профиль лакказной активности культуральной жидкости гриба *F. fomentarius* F-1531, полученный в процессе роста в присутствии различных концентраций CuSO_4 ; Б – Электрофореграмма очищенных препаратов лакказ *F. fomentarius* F-1531: М – маркерные белки (масса, кДа); 1 – очищенный ферментный препарат²⁰

Изучение динамики фенолоксидазной активности культуральной жидкости гриба *F. fomentarius* F-1531, полученной в присутствии различных индукторов показала, что практически для всех изучаемых потенциальных стимуляторов синтеза лакказы гриба, максимальная лакказная активность зарегистрирована примерно на 8-е сутки роста.

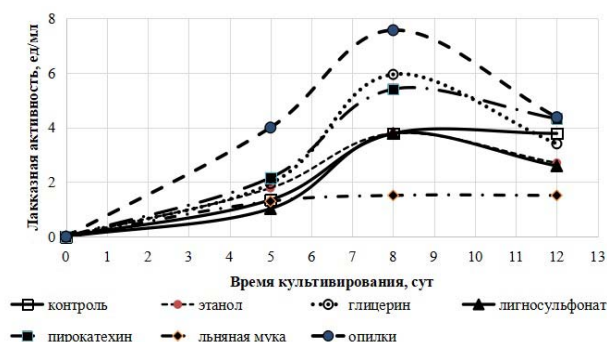


Рис. 2. Динамика синтеза лакказ гриба *F. fomentarius* F-1531 в присутствии потенциальных индукторов

В результате изучения динамики фенолоксидазной активности культуральной жидкости гриба *F. fomentarius* F-1531 в присутствии изучаемых стимуляторов-индукторов, максимальную активность наблюдали в присутствии опилок (1%), что в 2 раза больше варианта среды без добавок (контроль). Аналогично повышенный уровень активности гриба (в 1.5 раза больше контроля) наблюдали в присутствии глицерина (1%) и пирокатехина (0.0025%) как показано на рис. 2.

Таким образом, наиболее эффективным индуктором для синтеза лакказы гриба *F. fomentarius* F-1531 может быть добавление опилок (или их экстракта) к составу модифицированной среды ГПС. При этом продуктивность примерно в 2 раза больше, чем в контрольной среде (без опилок).

Наибольшую фенолоксидазную активность гриба *F. fomentarius* F-1531 на 8-е сутки наблюдали в вариантах среды с начальным показателем среды pH 4.5 и pH 5.0, что соответствовало активности 9.7 ед/мл и 10.5 ед/мл соответственно (рис. 3). Таким образом, в варианте питательной среды с начальным pH 5.0 формируется пул оксидазных ферментов, который достигает максимального значения (10.5 ед/мл на 8-е сутки).

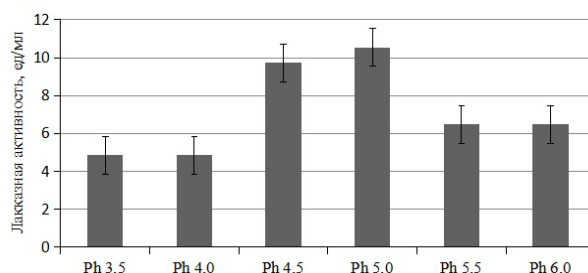
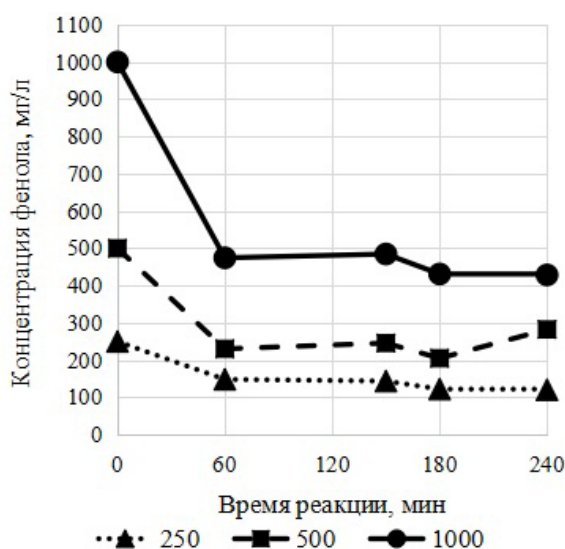
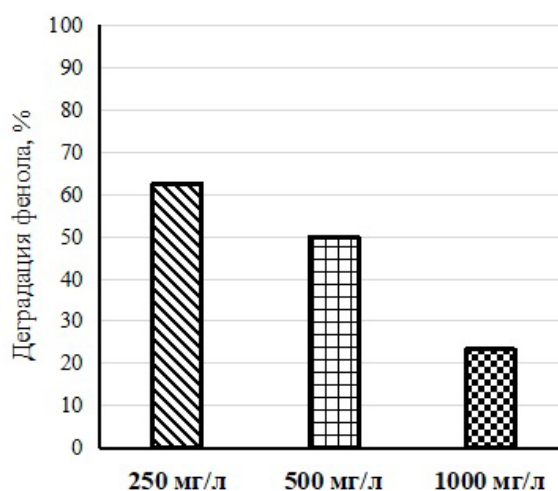


Рис. 3. Лакказная активность КЖ гриба *F. fomentarius* F-1531, выращенного на среде ГПС с разным начальным pH в течение 8 сут

Повышенные концентрации фенолов в сточных водах могут встречаться при залповых сбросах нефтехимических и химических производств, а также в сточных водах целлюлозно-бумажной промышленности (200–250 мг/л).



А



Б

Рис. 4. Динамика окисления фенола (250–500–1000 мг/л) в реакции трансформации препаратом культуральной жидкости гриба *F. fomentarius* F-1531: А – детекция фенола в УФ-области (ОД286); Б – деградация фенола (%) в течение 1 ч

В результате исследования процесса окисления фенола (250–500–1000 мг/л) препаратом лакказы (10 ед/мл) обнаружено, что в течение 60 мин в присутствии повышенных концентраций фенола скорость его деградации тем выше, чем выше концентрация фенола в среде (рис. 4). Анализ скорости окисления фенола в зависимости от начальной концентрации указывает на наиболее интенсивные процессы окисления препаратами лакказы при повышенных концентрациях (1000 мг/л) – до 60% в течение 60 мин. Вследствие заметного снижения скорости окисления фенола после 60-минутной инкубации и малозаметной (еще на 5–7 %) в течение последующих 3 ч для варианта 1000 мг/л фенола и подобный же характер замедления скорости в других вариантах, мы предполагаем достаточно сильное ингибирование лакказы продуктами окисления фенола во всех исследуемых его концентрациях.

Анализ результатов деградации фенола (250–500–1000 мг/л) методом Фолина-Чокалтеу, в отличие от спектрофотометрического анализа в УФ-области, указывает на более высокую скорость окисления фенола (детекция фенольных групп) в случае более низкой начальной его концентрации – 250 мг/л (рис. 5).

Анализ остаточной активности приведен на рис. 6.

В результате трансформации фенола во всех вариантах его концентрации (250–500–1000 мг/л) через 15–20 мин наблюдалось интенсивное образование красно-бурого (с черным оттенком) осадка. (рис. 7).

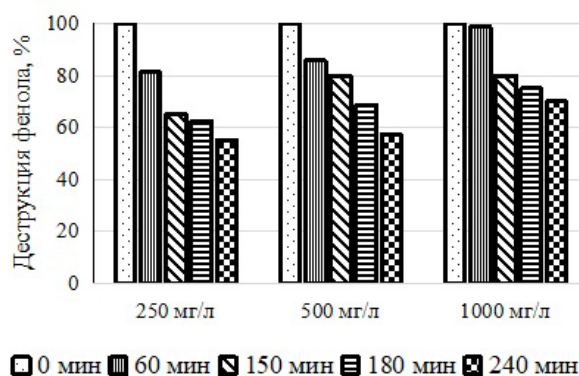


Рис. 5. Динамика окисления фенола (250–500–1000 мг/л) препаратами культуральной жидкости гриба *F. fomentarius* F-1531), детектируемого по методу Фолина-Чокалтеу

Условия трансформации: перемешивание (120 об/мин) реакционной смеси препаратов ЭПК с фенолом (250–1000 мг/л) в ацетатном буфере pH 5.0 в течение 3 ч.

По-видимому, выпадающие в осадок продукты окисления фенола могут быть результатом образования как ди- или тримеров на основе фенольных радикалов (рис. 8), так и полимеров, как описывают подобные продукты для лакказ базидиомицетов ^{7,12}.

Данные по растворимости образовавшегося осадка приведены в табл. 1.

В результате анализа осадков методом ИК-Фурье спектроскопии на базе лаборатории ИОХ УФИЦ РАН были получены спектры, представленные на рис. 9.

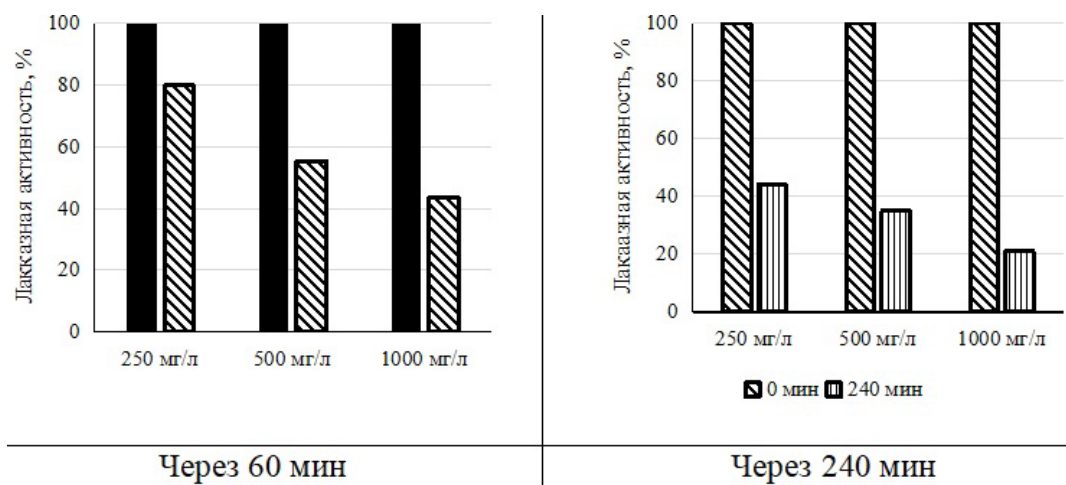


Рис. 6. Динамика фенолоксидазной активности в реакции трансформации фенола (250–500–1000 мг/л) препаратом лакказы (10 ед/мл)

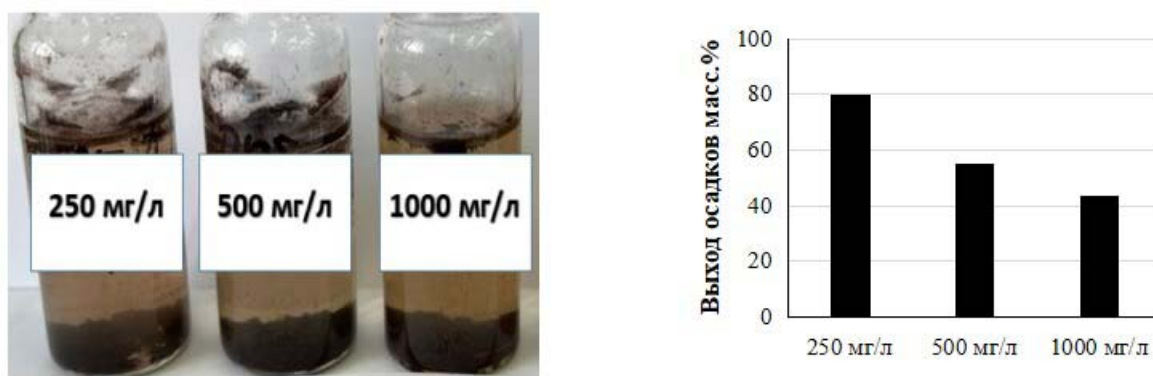


Рис. 7. Осадки продуктов реакции трансформации фенола (250–500–1000 мг/л) препаратами лакказы гриба *F. fomentarius* F-1531

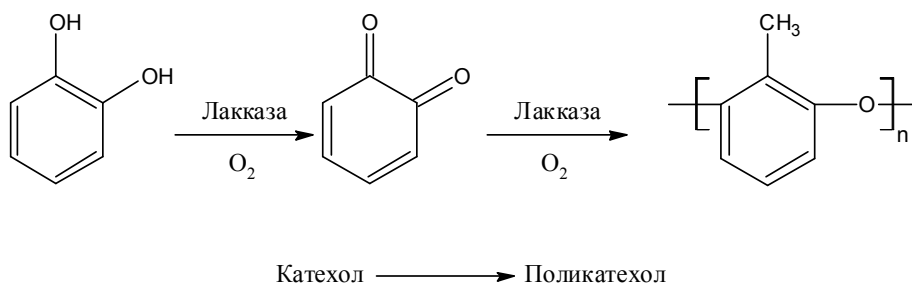


Рис. 8. Схема вероятного механизма образования полифенолов под действием лакказы⁶

Таблица 1

Растворимость* осадка, образующегося при окислении фенола

Растворитель	Описание состояния	Оценка (баллы 1-4)
Вода	Не растворяется	0
Хлороформ	Слабо растворяется	1
Четыреххлористый углерод	Плохо растворяется	1
Бензол	Средняя растворимость	2
Этилацетат	Средняя растворимость	2
Ацетон	Хорошо растворяется, раствор фиолетово-коричневатой окраски	4
Спирт этиловый	Хорошо растворяется, раствор коричневой окраски	4

*Растворение при комнатной температуре

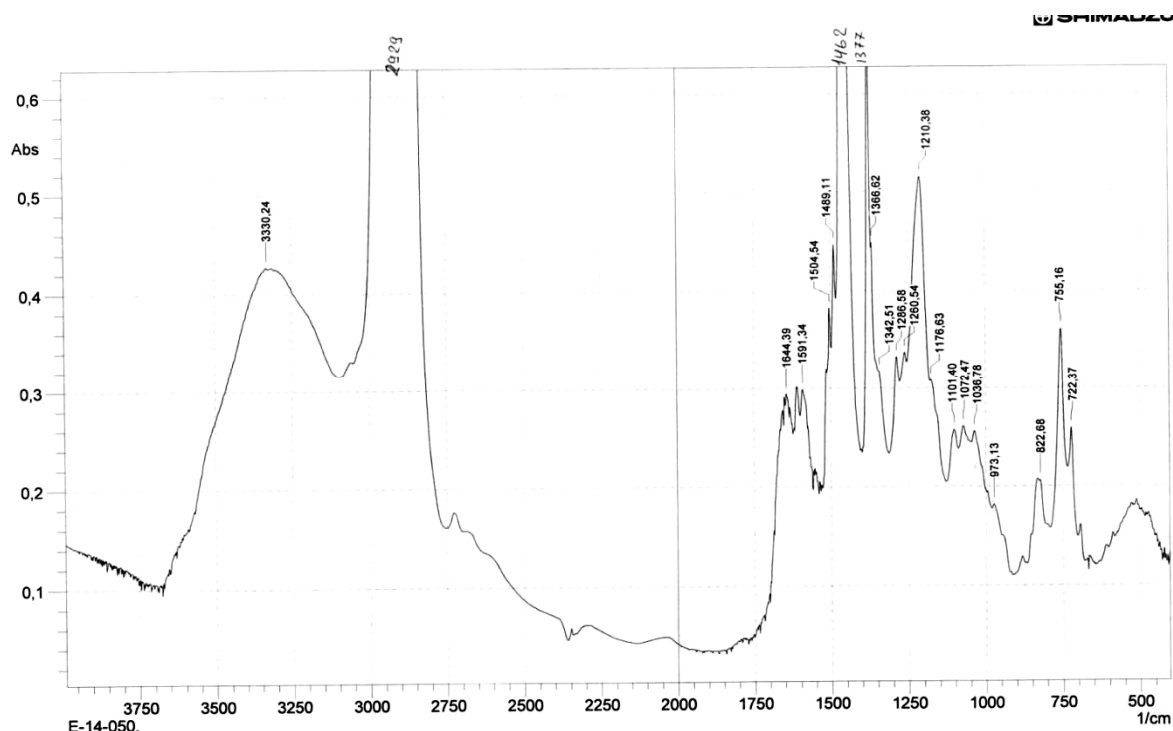


Рис. 9. ИК-спектр фенольного осадка, образовавшегося в результате биodeградации фенола препаратом лакказы гриба *F. fomentarius* F-1531

Таблица 2

Волновые колебания в ИК-спектре продуктов трансформации фенола лакказами гриба *F. fomentarius* F-1531

Область колебаний	Волновые колебания осадка продукта окисления фенола, полученного в реакции с лакказой <i>F. fomentarius</i> F-1531	Описание функциональной группы соединений, соответствующей области колебаний
3700-3300 см^{-1}	3330.24 см^{-1}	Внутри- и межмолекулярные водородные связи в димерах и полимерах
2926 и 2872 см^{-1} (Пики)	2929 см^{-1}	Колебания метильной группы
1400-1300 см^{-1} и около 700 см^{-1}	1377 см^{-1} и 1462 см^{-1}	Деформационные колебания С-Н-связей.
3200-2800 см^{-1}	2929 см^{-1}	Слабые (средние) валентные колебания С-Н связей в ароматических соединениях
1608-1400 см^{-1}	1462 см^{-1}	Валентные колебания ароматического кольца в аренах и кислоты с Н- связями
1295-1005 см^{-1}	1210.38 см^{-1}	Плоскостные деформационные колебания С-Н связей 1,2-, 1,4- и 1,2,4-замещенных
1000-630 см^{-1}	755.16 см^{-1}	Внеплоскостные деформационные колебания С-Н связей в аренах, колебания гидроксильной группы и С-О связей в карбоновых кислотах

В табл. 2 представлены значения частот ИК-спектров осадков – продуктов ферментативного окисления фенола, которые коррелируют с результатами анализа смолообразных продуктов радиофизического окисления фенола ²¹.

Анализ ИК-спектров исследуемого осадка и продуктов радиолитического окисления фенола указывает на совпадение регистрируемых полос поглощения/колебания в области 3330.24 см^{-1} , свидетельствующих о наличии внутри- и межмолекулярных водородных связей в молекулах, характерных для полимерной структуры изучаемых веществ. Таким образом, на основании ИК-структурного анализа полимерная природа осадка кажется вероятной.

Дополнительным подтверждением полимерной структуры осадка является обнаружение методом хромато-масспектрометрии в составе промежуточных продуктов трансформации фенола пирокатехина, который обнаруживался также при окислении фенола (250–500–1000 мг/л) очищенным препаратом лакказы (1072 ± 3 ед/мл) в начальный момент времени, начиная с 10–15 мин реакции.

Таким образом, для интенсификации синтеза препаратов высокоэффективных лакказ гриба *F. fomentarius* F-1531 найдены оптимальные условия культивирования на модифицированной среде ГПС в присутствии экстракта опилок и начальном

pH 5.0 с получением препаратов лакказы 10–12 ед/мл. При этом препараты культуральной жидкости окисляли фенол в концентрации до 1000 мг/л с выведением 60–80 % фенола в виде осадка полимерной природы, основным мономерным компонентом которого являлся пирокатехин, обнаруживаемый методом хромато-масс-анализа. Достаточно сильное ингибирование ферментов (до 50–60 %) в течение 1 ч при повышенных (более 250 мг/л) концентрациях фенола требует разработки методов иммобилизации ферментов с целью снижения ингибирующего действия и возможности повторного использования.

Экспериментальная часть

Гриб *F. fomentarius* F-1531 выращивали на модифицированной глюкозо-пептонной среде (ГПС) следующего состава, г/л: глюкоза – 20; пептон – 3; $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – 1; $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 1.0; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0.25; $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0.2.

Культивирование гриба *F. fomentarius* Э-14 при исследовании синтеза фенолоксидазных ферментов осуществляли при температуре 22 ± 1 °C при перемешивании на качалке (120 об/мин) в течение 10–14 сут.

В качестве инокулята использовали восьми-суточную культуру гриба, полученную культивированием на поверхности сусло-агара (6 °Б). Инокулят вносили в жидкую питательную среду в виде двух агаровых блоков размером 1×1 см.

Лакказную активность (ед/мл) определяли спектрофотометрически по скорости окисления 10 мМ пирокатехина (ϵ 740 мМ/см⁻¹) в 0.1 М ацетатном буфере при оптимальном pH. Измерение оптической плотности реакционной смеси осуществляли при длине волны 410 нм на спектрофотометре ПЭ-5400 УФ (ООО «ЭКРОСХИМ», Россия). За единицу активности принимали количество ферментов, катализирующих окисление 1 мкмоль субстрата в течение 1 мин в оптимальных условиях²⁰.

Концентрацию белка в культуральной жидкости определяли по методу Бредфорда²⁰.

Оптимизацию продукции лакказы гриба *F. fomentarius* F-1531 по отношению к начальному pH среды проводили в условиях роста на глюкозо-пептонной среде (ГПС) в течение 8 сут. Значения начальных pH питательной среды варьировали в пределах 3.5–6.0 с шагом 0.5. Заданные значения начального показателя pH питательной среды доводили с помощью стерильных растворов 0.5% -ной H_2SO_4 .

Для исследования биodeградации фенола (0.25–0.5–1.0 г/л) использовали препараты 14-ти суточных культуральных жидкостей гриба с исходной активностью 10 ед/мл, полученные на модифицированной среде ГПС в присутствии экстракта опилок в условиях жидкофазного роста при перемешивании.

Для анализа концентрации фенола использовали следующие методы: спектрофотометрический в УФ-области (286 нм) и метод по Фолину-Чокалтеу⁶.

Осушенный и промытый водой осадок продуктов окисления фенола анализировали методом ИК-Фурье-спектроскопии в лаборатории физико-химических методов анализа ИОХ УНЦ РАН на спектрофотометре IR-Prestige-21 Shimadzu в вазелиновом масле в диапазоне волн 4000–400 см⁻¹.

Промежуточные растворимые продукты окисления фенола анализировали в супернатантах (10 тыс об/мин) реакционной смеси каждые 10–15 мин в течение 60 мин методом хромато-масс спектрометрии на приборе Shimadzu GCMS-QP2010S (электронная ионизация при 70 Эв, диапазон детектируемых масс 33–500 Да): капиллярная колонка HP-1MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), температура испарителя 300 °C, температура испарителя 200 °C; режим программирования температуры: от 500 до 300 °C со скоростью 10 °C/мин, затем при 300 °C в течение 5 мин, газ-носитель – гелий с расходом 1.1 мл/мин.

Литература

1. Shraddha, Shekher R., Sehgal S., Kamthania M., Kumar A. Laccase: microbial sources, production, purification, and potential biotechnological applications // *Enzyme Res.* – 2011. – Pp.1-11.
2. Arregui L., Ayala M., Gomez-Gil X. Laccases: structure, function, and potential application in water bioremediation // *Microb. Cell. Fact.* – 2019. – V.13, №4. – Pp.169-216.
3. Debnath R., Saha T. An insight into the production strategies and applications of the ligninolytic enzyme laccase from bacteria and fungi // *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology.* – 2020. – V.26. – Pp.1-19.
4. Шутова В.В., Ревин В.В., Мякушина Ю.А. Влияние ионов меди на синтез лакказы грибом *Lentinus*

References

1. Shraddha, Shekher R., Sehgal S., Kamthania M., Kumar A. [Laccase: microbial sources, production, purification, and potential biotechnological applications]. *Enzyme Res.*, 2011, pp.1-11.
2. Arregui L., Ayala M., Gomez-Gil X. [Laccases: structure, function, and potential application in water bioremediation]. *Microb. Cell. Fact.*, 2019, vol.13, no.4, pp.169-216.
3. Debnath R., Saha T. [An insight into the production strategies and applications of the ligninolytic enzyme laccase from bacteria and fungi]. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 2020, vol.26, pp.1-19.
4. Shutova V.V., Revin V.V., Miakushina Yu.A. *Vliyaniye ionov medi na sintez lakkazy griбом Lentinus (Panus)*

- (*Panus*) *tigrinus* // Прикл. биохимия и микробиология. – 2008. – Т.44, №6. – С.683-687.
5. Mo D., Zeng G., Yuan X. et al. Molecular docking simulation on the interactions of laccase from *Trametes versicolor* with nonylphenol and octylphenol isomers // *Bioprocess Biosyst Eng.* – 2018. – V.41. – Pp.331-343.
 6. Rostami A., Abdelrasoul A., Shokri Z. Applications and mechanisms of free and immobilized laccase in detoxification of phenolic compounds – A review // *Korean J. Chem. Eng.* – 2022. – V.39, №4. – Pp.821-832.
 7. Mikolasch A., Schauer F. Fungal laccases as tools for the synthesis of new hybrid molecules and biomaterials // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* – 2009. – V.82. – Pp.605-624.
 8. Baldrian P. Fungal laccases-occurrence and properties // *FEMS Microbiol Rev.* – 2006. – V.30. – Pp.215-242.
 9. Шараева А. А., Халимова Л.Х., Петухова Н. И., Шакиров И. Г., Зорин В. В. Влияние глицерина на рост и окислительную активность трутового гриба – продуцента внеклеточных оксидоредуктаз // *Баш. хим. ж.* – 2014. – Т.21, №3. – С.17-20.
 10. Шакирова А.А., Коваленко С.В., Халимова Л.Х. Исследование влияния препаратов изопропиловых эфиров полиненасыщенных жирных кислот на рост и фенолоксидазную активность гриба *Fomes fomentarius* Э-14 // *Баш. хим. ж.* – 2019. – Т. 26, №1. – С.85-90.
 11. Киселева С.В., Латыпова З.Ю., Аккулова З.Р., Халимова Л.Х. Исследование влияния ионов меди на рост и синтез лакказ гриба *Fomes fomentarius* Э-14 // *Матер. межд. научн.-техн. конф. «Актуальные проблемы науки и техники-2020».* – Уфа: изд-во УГНТУ, 2020. – Т. 2. – С.215-216.
 12. Ponomareva E. G., Kupryashina M. A., Vetchinkina E. P., Nikitina V. E. Extracellular Laccase Activity of Bacteria of the *Genera Azospirillum* and *Niveispirillum* // *Biology bulletin.* – 2019. – V.46, №2. – Pp.161-167.
 13. Sadhasivam S., Savitha S., Swaminathan K., Lin F.-H. Production, purification and characterization of mid-redox potential laccase from a newly isolated *Trichoderma harzianum* WL1 // *Process Biochemistry.* – 2008. – V.43, №7. – Pp.736-742.
 14. Barbora Legerska, Daniela Chmelova, Miroslav Ondrejovic. Decolourization and detoxification of monoazo dyes by laccase from the white-rot fungus *Trametes versicolor* // *Journal of Biotechnology.* – 2018. – V.285. – Pp.84-90.
 15. Zheng F., An Q., Meng G., Wu X.-J., Dai Y.-C., Si J., Cui B.-K. A novel laccase from white rot fungus *Trametes orientalis*: Purification, characterization, and application // *International Journal of Biological Macromolecules.* – 2017. – V.102. – Pp.758-770.
 16. Li S., Tang B., Liu Y., Chen A., Tang W., Wei S. High-level production and characterization of laccase from a newly isolated fungus *Trametes* sp. LS-10C // *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology.* – 2016. – V.8. – Pp.278-285.
 17. Neifar M., Jaouani A., Ellouze-Ghorbel R., Ellouze-Chaabouni S., Penninckx M. J. Effect of culturing processes and copper addition on laccase production by the white-rot fungus *Fomes fomentarius* MUCCL 35117 // *Lett Appl Microbiol.* – 2009. – V.49, №1. – Pp.73-78.
 - tigrinus* [Effect of copper ions on the synthesis of laccase by the fungus *Lentinus (Panus) tigrinus*]. *Prikl. biokhimiya i mikrobiologiya* [Applied biochemistry and microbiology], 2008, vol.44, no.6, pp.683-687.
 5. Mo D., Zeng G., Yuan X. et al. [Molecular docking simulation on the interactions of laccase from *Trametes versicolor* with nonylphenol and octylphenol isomers]. *Bioprocess Biosyst Eng.*, 2018, vol.41, pp.331-343.
 6. Rostami A., Abdelrasoul A., Shokri Z. [Applications and mechanisms of free and immobilized laccase in detoxification of phenolic compounds - A review]. *Korean J. Chem. Eng.*, 2022, vol.39, no.4, pp.821-832.
 7. Mikolasch A., Schauer F. [Fungal laccases as tools for the synthesis of new hybrid molecules and biomaterials]. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2009, vol.82, pp.605-624.
 8. Baldrian P. [Fungal laccases-occurrence and properties]. *FEMS Microbiol Rev.*, 2006, vol.30, pp.215-242.
 9. Sharaeva A.A., Khalimova L.Kh., Petukhova N. I., Shakirov I.G., Zorin V.V. *Vliyanie glitserina na rost i oksislitel'nyy u aktivnost' trutovogo griba – produtsenta vnekletochnykh oksidoreduktaz* [Effect of glycerol on growth and oxidative activity of polypore fungus – extracellular oxidoreductases producer]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir chemical journal], 2014, vol.21, no.3, pp.17-20.
 10. Shakirova A.A., Kovalenko S.V., Khalimova L.Kh. *Issledovanie vliyaniya izopropilovykh efirov na rost i fenoloksidaznuyu aktivnost' griba Fomes fomentarius E-14* [Research of influence of the polyunsaturated fatty acids isopropyl esters on the growth and phenoloxidase activity of fungus *Fomes fomentarius* E-14]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir chemical journal], 2019, vol.26, no.1, pp.85-90.
 11. Kiseleva S.V., Latypova G.Yu., Akkulova Z.R., Khalimova L.Kh. *Issledovanie vliyaniya ionov medi na rost i fenoloksidaznuyu aktivnost' griba Fomes fomentarius E-14* [Study of the effect of copper ions on the growth and synthesis of laccases of the fungus *Fomes fomentarius* E-14]. *Mater. mezhd. nauchn.-tehn. konf. «Aktual'nye problemy nauki i tekhniki-2020»* [Materials of the international scientific and technical conference «Actual problems of science and technology»]. Ufa, USPTU Publ., 2020, vol.2, pp.215-216.
 12. Ponomareva E. G., Kupryashina M. A., Vetchinkina E. P., Nikitina V. E. [Extracellular Laccase Activity of Bacteria of the *Genera Azospirillum* and *Niveispirillum*]. *Biology bulletin*, 2019, vol.46, no.2, pp.162-168.
 13. Sadhasivam S., Savitha S., Swaminathan K., Lin F.-H. [Production, purification and characterization of mid-redox potential laccase from a newly isolated *Trichoderma harzianum* WL1]. *Process Biochemistry*, 2008, vol.43, no.7, pp.736-742.
 14. Barbora Legerska, Daniela Chmelova, Miroslav Ondrejovic, [Decolourization and detoxification of monoazo dyes by laccase from the white-rot fungus *Trametes versicolor*]. *Journal of Biotechnology*, 2018, vol.285, pp. 84-90.
 15. Zheng F., An Q., Meng G., Wu X.-J., Dai Y.-C., Si J., Cui B.-K. [A novel laccase from white rot fungus *Trametes orientalis*: Purification, characterization, and application]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, vol.102, pp.758-770.
 16. Li S., Tang B., Liu Y., Chen A., Tang W., Wei S. [High-level production and characterization of laccase from a

18. Hadibarata T., Yuniarto A. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by high-laccase basidiomycetes fungi isolated from tropical forest of Borneo // *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*.– 2020.– V.28.– Pp.101 -117.
19. T. Vetrovsky, P. Baldrian, J. Gabriel Extracellular Enzymes of the White-Rot Fungus *Fomes fomentarius* and Purification of 1,4- β -Glucosidase//*Applied Biochemistry and Biotechnology*.– 2013.– V.169, №1.– Pp.100-109.
20. Kiseleva S. V., Cherepanova E. A., Nasibullina E. R., Khalimova L. Kh., Maksimov I. V. A novel laccase from basidiomycete *Fomes fomentarius* VKPM F-1531// *Intelligent Biotechnologies of Natural and Synthetic Biologically Active Substances*.– 2022.– V.408.– Pp.99-105.
21. Кулиева У.А., Курбанов М.А., Гаджиева Н.Н., Меликова С.З. Фурье ИК-спектроскопическое исследование твердого осадка радиационно-химического превращения фенолов в водных растворах // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*.– 2015.– Т.12.– С.247-252.
17. Neifar M., Jaouani A., Ellouze-Ghorbel R., Ellouze-Chaabouni S., Penninckx M. J. [Effect of culturing processes and copper addition on laccase production by the white-rot fungus *Fomes fomentarius* MUCL 35117]. *Lett Appl Microbiol.*, 2009, vol. 49, no.1, pp.73-78.
18. Hadibarata T., Yuniarto A. [Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by high-laccase basidiomycetes fungi isolated from tropical forest of Borneo]. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 2020, vol.28, pp. 101 -117.
19. Vetrovsky T., Baldrian P., Gabriel J. [Extracellular Enzymes of the White-Rot Fungus *Fomes fomentarius* and Purification of 1,4- β -Glucosidase]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2013, vol.169, no.1, pp.100-109.
20. Kiseleva S. V., Cherepanova E. A., Nasibullina E. R., Khalimova L. Kh., Maksimov I. V. [A novel laccase from basidiomycete *Fomes fomentarius* VKPM F-1531]. *Intelligent Biotechnologies of Natural and Synthetic Biologically Active Substances*, 2022, vol.408, pp.99-105.
21. Kulieva U.A., Kurbanov M.A., Gadzhieva N.N., Melikova S.Z. *Fur'e ik-spektroskopicheskoe issledovanie tverdogo osadka radiatsionno-khimicheskogo prevrashcheniya fenolov v vodnykh rastvorakh* [Fourier IR spectroscopic study of a solid precipitate of the radiation-chemical transformation of phenols in aqueous solutions]. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy* [International Journal of Applied and Fundamental Research], 2015, vol.12. pp.247-252.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ДОСТИЖЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО НАПРАВЛЕНИЮ «ХИМИЯ НОВОЙ ЭКОНОМИКИ»

Программа развития Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (УГНТУ) на 2021–2030 годы включает стратегический проект «Химия новой экономики».

В структуре мероприятий данного проекта центральное место занимает реализация прорывных научных исследований и разработок, направленных на создание новых технологий, процессов, реагентов и материалов, внедрение новых образовательных программ в высшее образование, развитие материально-технического и кадрового потенциала УГНТУ, совершенствование научно-исследовательской деятельности в магистратуре, аспирантуре, докторантуре и др.

Творческие научно-исследовательские коллективы основных химических кафедр УГНТУ активно участвуют в реализации данного стратегического проекта. Полученные ими результаты и достижения опубликованы в центральных отечественных и зарубежных научных журналах, их приоритет подтвержден патентами на изобретения.

В настоящем номере Башкирского химического журнала публикуется пять обзорных статей, в которых обобщены и систематизированы наиболее значимые результаты исследований, выполненных на кафедрах: «Технология нефти и газа» (зав. каф. проф. А.Ф. Ахметов), «Газохимия и моделирование химико-технологических процессов» (зав. каф. проф. Э.Г. Теляшев), «Нефтехимия и химическая технология» (зав. каф. проф. Т.Р. Просочкина), «Физическая и органическая

химия» (зав. каф. проф. А.Д. Бадикова), «Общая, аналитическая и прикладная химия» (зав. каф. проф. С.С. Злотский).

В работах проф. М.Ю. Долматова с сотр. впервые методом электронной феноменологической спектроскопии установлена взаимосвязь между выходом игольчатого кокса и его морфологией.

Доц. И.Р. Везириным и проф. Э.Г. Теляшевым исследована эффективность работы действующих на российских НПЗ вакуумных блоков и разработана гидроэжекторная система, обеспечивающая удаление эмульгированной воды из рабочих жидкостей.

Доц. И.Н. Куляшовой и др. разработаны высокоэффективные полимерные композиции для регулирования параметров буровой промывочной жидкости.

Доц. К.Г. Кичатовым и др. составлен и описан программно-аппаратный комплекс для прогнозирования и проектирования свойств полимеров и полимерных материалов.

Итогами исследования проф. Г.З. Раскильдиной и др. являются новые пути получения полифункциональных карбо- и гетероциклических соединений на основе доступных нефтехимических продуктов. Доказана перспективность применения ряда впервые полученных реагентов и композиций в нефтепромышленной химии.

Программа «Химия новой экономики» на 2023–2030 гг. включает реализацию полученных результатов в промышленности, успешную замену импортных материалов отечественными.

**Ректор Уфимского государственного нефтяного технического университета,
к.т.н., доцент О.А. Баулин**

М. Ю. Долوماتов (д.х.н., проф.), В. П. Запорин (к.т.н., доц.), М. М. Доломатова (к.т.н.),
Н. Х. Паймурзина (ст. преп.), Э. А. Ковалева (к.х.н., доц.),
Д. З. Бурангулов (асп.), И. Г. Кузнецов (асп.)

РАЗРАБОТКА НОВЫХ НАПРАВЛЕНИЙ ОЦЕНКИ ВЫХОДА И КАЧЕСТВА НЕФТЯНОГО УГЛЕРОДА С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОННОЙ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра технологии нефти и газа
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: mdolomatov@bk.ru

M. Yu. Dolomatov, V. P. Zaporin, M. M. Dolomatova, N. Kh. Paymurzina,
E. A. Kovaleva, D. Z. Burangulov, I. G. Kuznetsov

DEVELOPMENT OF NEW DIRECTIONS FOR ASSESSING THE YIELD AND QUALITY OF PETROLEUM CARBON USING ELECTRONIC PHENOMENOLOGICAL SPECTROSCOPY

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: mdolomatov@bk.ru

Изучены физико-химические и структурные характеристики нефтяных остатков и высококипящих углеводородных фракций – потенциального сырья для получения игольчатого кокса. С применением методов электронной феноменологической спектроскопии установлена взаимосвязь между выходом кокса в лабораторном кубе и морфологией игольчатого кокса с характеристиками широкополосного сигнала спектра оптического поглощения в УФ- и видимой области. Исследованы дистиллятные крекинг-остатки, фракции газойлей каталитического крекинга и их смеси с тяжелыми смолами пиролиза. Полученные закономерности подтверждаются статистической обработкой данных и могут использоваться для оценки качества сырья, потенциально пригодного для получения игольчатого кокса.

Ключевые слова: игольчатый кокс; интегральный автокорреляционный параметр спектра; корреляционная зависимость; спектры поглощения; структурные характеристики; сырье коксования.

Исследование выполнено в рамках реализации стратегического проекта «Химия новой экономики». Научно-исследовательский проект «Создание технологий углеродных материалов и водорода».

The physicochemical and structural characteristics of oil residues and high-boiling hydrocarbon fractions – potential raw materials for the production of needle coke have been studied. Using the methods of electronic phenomenological spectroscopy the relationship between the coke yield in the laboratory cube and the morphology of needle coke with the characteristics of the broadband signal of the optical absorption spectrum in the UV and visible regions has been established. Distillate cracking residues, fractions of catalytic cracking gas oils and their mixtures with heavy pyrolysis resins were studied. The obtained patterns are confirmed by statistical data processing and can be used to assess the quality of raw materials potentially suitable for producing needle coke.

Key words: absorption spectra; coking raw materials; correlation dependence; integral autocorrelation parameter of the spectrum; needle coke; structural characteristics.

The research was carried out as part of the implementation of the strategic project «Chemistry of the New Economy». The name of the project is «Creation of carbon materials and hydrogen technologies».

Дата поступления 10.01.23

Отсутствие промышленного производства игольчатого кокса в РФ и, как следствие, полная зависимость электродного производства и сталеплавильной промышленности от импорта, представляет угрозу национальной безопасности нашей страны. Определяющим условием возможности получения высокоанизотропного игольчатого кокса для изготовления крупногабаритных графитированных электродов является качество исходного сырья коксования^{1,2}. С этой целью были изучены физико-химические и структурные характеристики нефтяных остатков и тяжелых фракций.

Объектами исследования были дистиллятные крекинг-остатки, остатки термкрекинга малосернистых газойлей, смолы пиролиза, декантоили и другие углеводородные системы, потенциально пригодные для организации промышленного производства игольчатого кокса. На лабораторной установке наработано необходимое количество узких фракций декантоилей для последующего их коксования и изучения динамики мезофазных превращений при карбонизации. Методом поляризационной микроскопии была исследована микроструктура образцов коксов, полученных из малосернистого газойля и фракций 400–450 °С и 450+ °С.

Целью работы является разработка подхода прогнозирования выхода и структурных характеристик игольчатого кокса на основе характеристик исходного сырья, полученных методами феноменологической электронной спектроскопии.

Коксование сырья проводилось на лабораторной микроампульной установке и в лабораторном кубе по методике³. Исследование текстуры кокса проводилось на поляризационном микроскопе *AxioObserver Carl Zeiss Microscopy*. Количе-

ственная оценка оптических текстур проводилась в баллах в соответствии с ГОСТ 26132-84 «Метод оценки микроструктуры» на основании сравнения микроструктур испытуемых образцов коксов с контрольной шкалой.

Спектры поглощения в УФ и видимой области регистрировали на модифицированном спектрофотометре СФ-2000 с расширенным интерфейсом, включая базу данных и программу расчета физико-химических свойств. Спектры поглощения (рис. 1) исследовали в растворе толуола марки х.ч. с индивидуальным подбором концентрации для оптической плотности 0,20–3,10.

Отличительной чертой применяемого в работе подхода к спектрам поглощения является применение феноменологической электронной спектроскопии, которая устанавливает связь между физико-химическими свойствами веществ и интегральными широкополосными характеристиками спектра поглощения (спектроскопическими дескрипторами)⁴. Нами в качестве дескриптора использован интегральный автокорреляционный параметр спектра (ИАКП). Расчет ИАКП проводился численным методом трапеций по формуле (1):

$$I_A = \int_{\lambda_1}^{\lambda_n} k(\lambda) \cdot k(\lambda + \Delta\lambda) d\lambda = \Delta\lambda \cdot \left[\frac{k(\lambda_1)k(\lambda_2) + k(\lambda_{n-1})k(\lambda_n)}{2} + \sum_{i=3}^{n-4} k(\lambda_{i-1})k(\lambda_i) \right] \quad (1)$$

где $\Delta\lambda$ – шаг интегрирования в границах спектра λ_1, λ_2 ; n – количество полос.

Как отмечалось в работах^{5,6}, ИАКП характеризует взаимосвязь резонансных частот в спек-

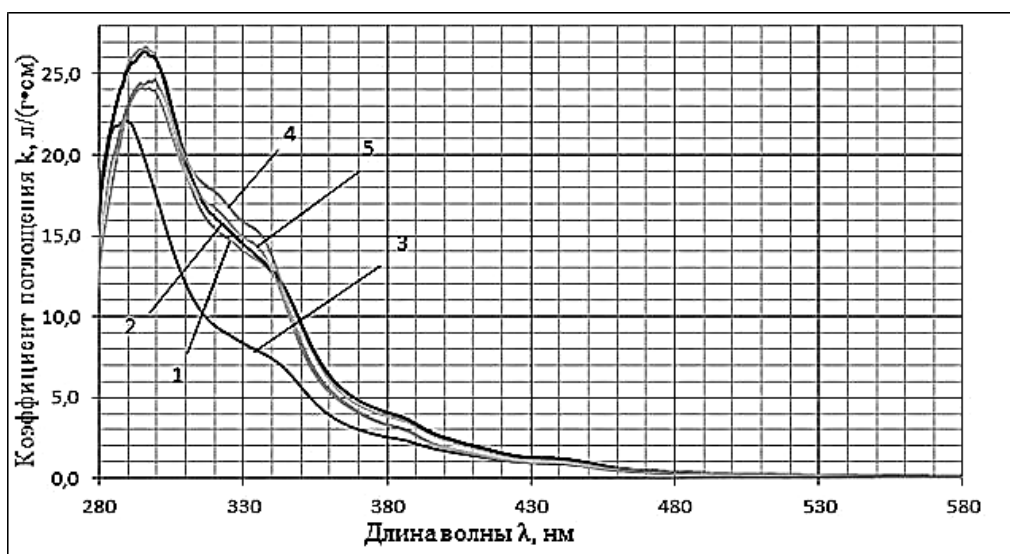


Рис. 1. Оптические спектры поглощения в УФ и видимом диапазоне смесей фракций газойлей каталитического крекинга и смолы пиролиза в различных соотношениях: 1 – смесь (90 : 10); 2 – смесь (70 : 30); 3 – смесь (50 : 50); 4 – смесь (90 : 10); 5 – смесь (70 : 30)

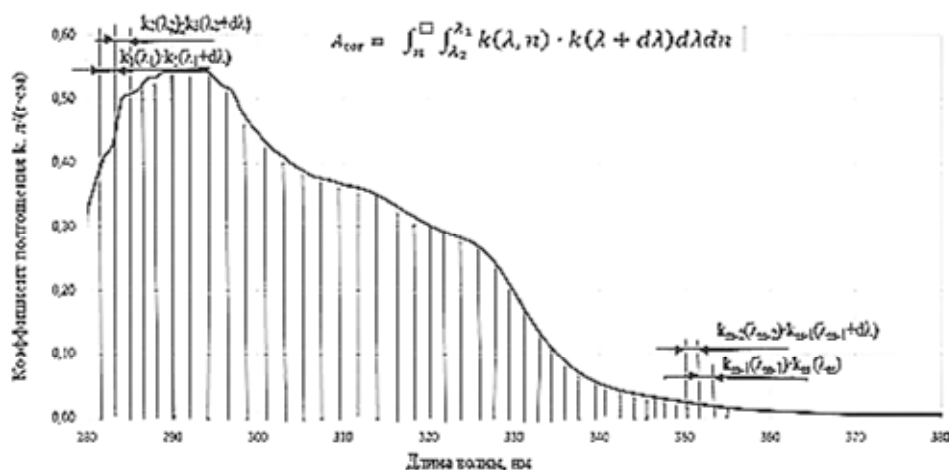


Рис. 2. Обработка электронного абсорбционного спектра дистиллята коксования

рах поглощения в оптическом диапазоне и является феноменологической широкополосной интегральной характеристикой. ИАКП определяется как сумма произведений двух соседних спектральных сигналов (рис. 2).

Обработкой данных эксперимента получена зависимость между выходом игольчатого кокса из дистиллятных крекинг-остатков и термообработанных ароматических смесей и дескриптором ИАКП (рис. 3).

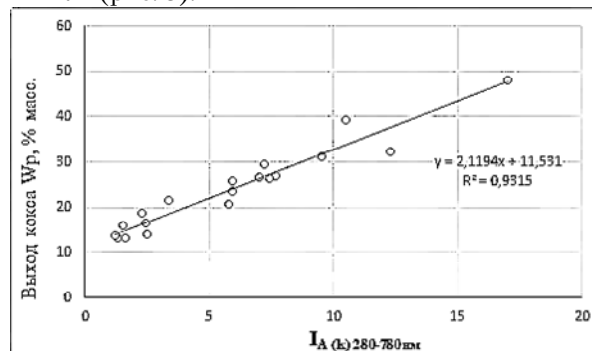


Рис. 3. Зависимость выхода игольчатого кокса от дескриптора ИАКП дистиллятных крекинг-остатков и ароматизированных смесей

Зависимость имеет линейный вид:

$$Z = a_{11} \cdot I_{A(k)280-780 \text{ нм}} + a_{01}, \quad (2)$$

где Z – выход игольчатого кокса, % мас.;
 $I_{A(k) 280-780 \text{ нм}}$ – ИАКП, рассчитанный по коэффициенту поглощения в спектральной области 280–780 нм, $10^{-5} \cdot \text{м}^5/\text{кг}^2$;
 a_{01}, a_{11} – коэффициенты зависимости:
 $a_{11} = 2.1194 \cdot 10^5 (\text{кг}^2 \cdot \% \text{ мас.})/\text{м}^5, a_{01} = 11.531\% \text{ мас.}$

В табл. 1 приведен выход игольчатого кокса, рассчитанный по зависимости (2). Полученные зависимости позволяют прогнозировать вы-

ход игольчатого кокса из потенциально пригодного для его получения сырья.

Также были проведены исследования, направленные на прогнозирование структурных характеристик игольчатого кокса из дистиллятных крекинг-остатков по спектральному дескриптору, который позволяет оценить коксогенную способность сырья и сырьевых смесей.

В качестве оптических характеристик сырья использован ИАКП. Наличие корреляционной зависимости позволяет, используя электронный спектр исходного сырья без проведения экспериментов по их коксованию, ориентировочно оценить микроструктурную организацию (анизотропию) кокса и его эксплуатационную пригодность для изготовления графитированных электродов. Для каждого вида исходного сырья коксования требуется калибровка по выходу кокса и ИАКП.

Проведены эксперименты по оценке структурных характеристик кокса, полученного из газойлей каталитического крекинга и их смесей со смолами пиролиза. Установлена связь ИАКП со структурными характеристиками кокса, выраженными в баллах. Обработка данных показывает существование достаточно четкой корреляционной зависимости (рис. 4).

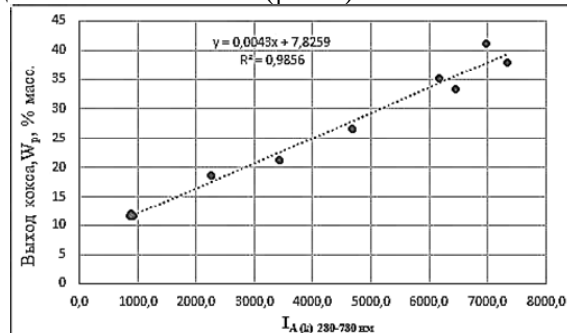


Рис. 4. Зависимость выхода игольчатого кокса от дескриптора ИАКП фракций газойлей

Прогноз выхода игольчатого кокса из остаточного сырья

Наименование сырья	$I_{A(K)} 280-780 \text{ нм}, 10^{-5} \text{ м}^5/\text{кг}^2$	Выход игольчатого кокса, % мас.		Абсолютное отклонение, % мас.
		эксперимент	по ИАКП	
Дистиллятный крекинг-остаток	2.553	19.10	16.94	2.16
Остаток термогидроочищенной дистиллятной фракции ЗСН	9.174	27.88	30.97	3.09
Остаток тяжелого газойля малосернистой дистиллятной фракции ЗСН	4.342	16.28	20.73	4.45
Остаток термокрекинга экстрактов ЗСН	10.006	31.92	32.74	0.82
Остаток термогидроочищенной дистиллятной фракции ЗСН	5.759	20.82	23.74	2.91
Тяжелая смола пиролиза (образец 1)	0.364	10.10	12.30	2.20
Тяжелая смола пиролиза (образец 2)	0.471	7.96	12.53	4.57
Тяжелая смола пиролиза (образец 3)	0.272	7.83	12.11	4.27

Таким образом, установлены закономерности, связывающие характеристики игольчатого кокса дистиллятных крекинг-остатков, тяжелых смол пиролиза, а также их смесей с интегральным параметром автокорреляционной функции, определенным по широкополосному сигналу оптического поглощения в УФ- и видимом диапазоне. Достоверность зависимостей подтверждается высо-

кими коэффициентами корреляции и погрешностями в пределах ошибки эксперимента.

Результаты исследований внедрены в лабораторную практику для определения физико-химических свойств сырья коксования и оценки выхода и качества игольчатого кокса по оптическим характеристикам сырья коксования.

Литература

- Исмагилов З. Р., Созинов С. А., Попова А. Н., Запорин В. П. Комплексное исследование игольчатых коксов методами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии // Кокс и химия. – 2019. – №4. – С.10-18.
- Патент РФ №2717815 Способ получения нефтяного игольчатого кокса / Запорин В. П., Сухов С. В., Федотов К. В., Храпов Д. В., Альт А. В. / Опубл. 25.03.2020.
- Dolomatov M. Y., Burangulov D. Z., Dolomatova M. M., Osipenko D. F., Zaporin V. P., Tukhbatullina A. A., Akhmetov A. F., Sabirov D. S. Low-Sulphur Vacuum Gasoil of Western Siberia Oil: The Impact of Its Structural and Chemical Features on the Properties of the Produced Needle Coke // Carbon. – 2022. – V.8. – №1.
- Dolomatov M. Yu., Mukaeva G. R., Shulyakovskaya D. O. Electron Phenomenological Spectroscopy and its Application in Investigating Complex Substances in Chemistry, Nanotechnology and Medicine // Journal of Materials Science and Engineering B. – 2013. – V.3, №3. – Pp.183-199.
- Доломатов М. Ю., Ковалева Э. А., Латыпов К. Ф. Электронная феноменологическая спектроскопия и ее применение в исследовании сложных веществ в технологии, химии, нанофизике и медицине: монография. Ч.1. Электронная феноменологическая спектроскопия в исследовании свойств и структуры молекул и наночастиц. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2019. – 324 с.
- Доломатов М. Ю., Ковалева Э. А., Латыпов К. Ф., Доломатова М. М. и др. Интегральные характеристики оптических спектров как новый класс дескрипторов для сложных молекулярных систем // Бутлеровские сообщения. – 2019. – Т.57, №1. – С.1-14.

References

- Ismagilov Z.R., Sozinov S.A., Popova A.N., Zaporin V.P. [Structural analysis of needle coke]. *Coke and Chemistry*, 2019, vol.62, no.4, pp.135-142.
- Zaporin V. P., Suhov S. V., Fedotov K. V., Hrapov D. V., Al't A. V. *Sposob polucheniya neftyanogo igol'chatogo koksa* [Method for producing petroleum needle coke]. Patent RF no.2717815, 2020.
- Dolomatov M. Yu., Burangulov D. Z., Dolomatova M. M., Osipenko D. F., Zaporin V. P., Tukhbatullina A. A., Akhmetov A. F., Sabirov D. S. [Low-Sulphur Vacuum Gasoil of Western Siberia Oil: The Impact of Its Structural and Chemical Features on the Properties of the Produced Needle Coke]. *Carbon*, 2022, vol. 8, no. 1.
- Dolomatov M. Yu., Mukaeva G. R., Shulyakovskaya D. O. [Electron Phenomenological Spectroscopy and its Application in Investigating Complex Substances in Chemistry, Nanotechnology and Medicine]. *Journal of Materials Science and Engineering B*, 2013, vol.3, no.3, pp.183-199.
- Dolomatov M. Yu., Kovaleva E. A., Latypov K. F. *Elektronnaya fenomenologicheskaya spektroskopiya i ee primeneniye v issledovanii slozhnykh veshchestv v tekhnologii, himii, nanofizike i medicine: monografiya. Ch.1. Elektronnaya fenomenologicheskaya spektroskopiya v issledovanii svoystv i struktury molekul i nanochastic* [Electronic phenomenological spectroscopy and its application in the study of complex substances in technology, chemistry, nanophysics and medicine: monograph. Part 1. Electronic phenomenological spectroscopy in the study of the properties and structure of molecules and nanoparticles]. Ufa, BashGU Publ., 2019, 324 p.
- Dolomatov M. Yu., Kovaleva E. A., Latypov K. F., Dolomatova M. M. i dr. *Integral'nye harakteristiki opticheskikh spektrov kak novyy klass deskriptorov dlya slozhnykh molekulyarnykh sistem* [Integral characteristics of optical spectra as a new class of descriptors for complex molecular systems]. *Butlerovskie soobshcheniya* [Butlerov Messages], 2019, vol. 57, no. 1, pp. 1-14.

И. Р. Везилов (к.т.н., доц.), Э. Г. Теляшев (д.т.н., проф., зав. каф.)

НИЗКОУГЛЕРОДНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СОЗДАНИЯ ВАКУУМА

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

I. R. Vezirov, E. G. Telyashev

LOW-CARBON VACUUM TECHNOLOGY

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

С целью разработки методики расчета и компьютерного моделирования проанализированы результаты опытно-промышленных данных о работе существующих вакуумных блоков российских нефтеперерабатывающих заводов с гидроэжекторными вакуумсоздающими системами. Определено влияние основных технологических параметров на эффективность работы гидроэжекторных вакуумсоздающих систем. Разработана гидроэжекторная система, обеспечивающая удаление эмульгированной воды из циркулирующей рабочей жидкости на основе гидроэжекторов последнего (четвертого) поколения. Разработана методика расчета и определения оптимальных технологических параметров многоступенчатой гидроэжекторной вакуумсоздающей системы; получены все качественные и количественные показатели проекта.

Ключевые слова: вакуумный блок; гидроэжекторная вакуумсоздающая система; технологическая схема установки; эмульгированная вода.

Исследование выполнено в рамках реализации стратегического проекта «Химия новой экономики». Научно-исследовательский проект «Низкоуглеродная технология создания вакуума».

«Химико-технологическая система – это совокупность взаимосвязанных технологическими потоками и действующих как одно целое аппаратов, в которых осуществляется определённая последовательность технологических операций (подготовка сырья, собственно химическое превращение, выделение целевых продуктов)»¹. Блок вакуумной перегонки мазута полностью соответствует понятию ХТС, так как представляет собой взаи-

In order to develop calculation methods and computer modeling the results of experimental and industrial data on the operation of existing vacuum units of Russian oil refineries with hydro-ejector vacuum-generating systems are analyzed. The influence of the main technological parameters on the efficiency of hydro-ejector vacuum-generating systems is determined. A hydro-ejector system has been developed to ensure the removal of emulsified water from the circulating working fluid based on hydro-ejectors of the latest (fourth) generation. A methodology for calculating and determining the optimal technological parameters of a multi-stage hydro-ejector vacuum-generating system has been developed; all qualitative and quantitative indicators of the project have been obtained.

Key words: emulsified water; hydro-ejector vacuum-generating system; technological scheme of the installation; vacuum block.

The research was carried out as part of the implementation of the strategic project «Chemistry of the New Economy». The name of the project is «Low-carbon vacuum technology».

модействующие между собой и влияющие друг на друга аппараты, связанные технологическими потоками и функционирующие как целостный объект. Причем каждый аппарат системы обладает собственными характеристиками, расчёт которых по отдельности не позволяет определить характеристики всей системы. Только совместное моделирование и расчёт всех элементов позволяют получить общую характеристику системы.

Дата поступления 10.01.23

Обычно установка АВТ рассматривается как единая система, состоящая из нескольких блоков: блок обезвоживания и обессоливания нефти, блок отбензинивания, блок атмосферной перегонки, стабилизации и разделения бензина, блок вакуумной перегонки²⁻⁵. В данной работе рассматривается только вакуумный блок, который, как уже отмечено выше, сам является ХТС, основными элементами которого являются: вакуумная печь, трансферная линия от вакуумной печи до колонны, вакуумная колонна, шлемовая линия, конденсаторы (при наличии), вакуумсоздающая система.

Моделирование вакуумного блока осуществлялось в специализированных расчетных средах, таких как Pro-II и HYSYS на основании свойств веществ и компонентов, применяемых в расчетной модели, и модулях расчета. Такой комплекс является универсальной моделирующей программой (УМП). Применение таких комплексов значительно повышает эффективность и скорость решения поставленных задач. Также УМП позволяет проводить различные исследования альтернативных методов решения поставленной задачи, использовать различные конфигурации процесса как в технологическом, так и в аппаратном оформлении. В результате повышается эффективность и точность расчетного моделирования, сокращаются сроки разработки и расчёта технических решений⁶.

Модули, использованные в работе проекта, связывались между собой материальными потоками, параметры которых выводились на информационный дисплей, что позволяло отслеживать технологические параметры на каждом этапе расчетов. Для построения расчетных моделей использовались следующие модули:

- печь выполняет расчет термодинамических параметров нагреваемой среды, по мере движения по змеевику печи с заданными характеристиками;
- сепаратор – модуль расчета фазового равновесия (однократного испарения) в различных термодинамических режимах: изотермический, адиабатический, изоэнтальпический, при заданных параметрах системы и др.;
- трубопровод моделирует потери давления (сопротивление) при движении потока среды;
- клапан выполняет адиабатический пересчет фазового равновесия при заданном выходном давлении;
- смеситель смешивает различные технологические потоки и рассчитывает фазовое равновесие смеси при выходном давлении из смесителя;
- колонна выполняет расчет процесса ректификации сырьевых потоков в колонном аппарате с заданным количеством теоретических тарелок и заданной эффективностью;

- теплообменник используется для моделирования процесса теплообмена, как правило, между двумя потоками с учетом конструктивных параметров аппарата;

- разделитель разделяет входной поток на несколько выходных потоков в заданной пропорции, неизменным составом и технологическими параметрами;

- холодильник/нагреватель используется для отвода/подвода тепловой энергии от технологических потоков/подвода к ним.

Отдельно стоит рассмотреть характеристики состава сырьевых потоков вакуумного блока: мазута, газов разложения, вакуумных дистиллятов и др. В расчетных средах состав нефтепродуктов представляют в виде псевдокомпонентов, выкипающих в определенном интервале температур. Чем меньше диапазон кипения каждого псевдокомпонента, тем выше точность задания состава многокомпонентной смеси и больше соответствия модельной смеси фактическому нефтепродукту⁷.

Для формирования состава нефтепродукта в виде псевдокомпонентов необходима кривая истинных температур кипения (ИТК), которая получается путем разгонки исследуемого нефтепродукта на специальном аппарате, например АРН-2. Также кривая ИТК может быть построена после определения состава нефтепродукта с помощью хроматографа. Однако процесс получения кривой ИТК затруднительный и долгий, особенно для темных нефтепродуктов. Поэтому для мазута обычно проводят более простую кривую однократного испарения (ОИ), которая, однако, имеет меньшую точность показателей.

Данные кривой ИТК особенно важны для характеристики мазута, направляемого на вакуумную перегонку. По данным ИТК определяется потенциальное содержание целевых дистиллятов в мазуте, производится разбивка мазута на целевые фракции (определяются начало и конец кипения каждой фракции). Фактическое начало и конец кипения вакуумных дистиллятов будут отличаться от заданных на ИТК мазута. Это происходит из-за наложения фракций друг на друга при ректификации в вакуумной колонне: начало кипения будет выше, а конец кипения будет ниже заданных на ИТК мазута. Степень наложения определяется разделительной способностью (эффективностью) внутренних устройств. Современные насадочные устройства вакуумных колонн обеспечивают наложение не более 10 °С. Следует отметить, что свойства псевдокомпонентов, полученные в различных программных модулях или расчетных средах, могут отличаться друг от друга. Это может привести к ошибкам в дальнейших расчетах, особенно при использовании различных расчетных

сред (ChemCad, Pro-II, HYSYS)⁷. Для предотвращения возможных расчётных ошибок, помимо состава смеси псевдокомпонентов, из программного модуля также необходимо вывести свойства полученных псевдокомпонентов, таких как молекулярный вес, плотность, температура кипения⁸.

Разработан способ вакуумирования аппаратов колонного типа при перегонке остатков переработки нефти. Разработана принципиальная технологическая схема установки (рис. 1), в которой реализуется предлагаемый способ создания вакуума. Установка, в которой осуществляется предлагаемый способ, содержит в качестве структурных элементов в максимальном варианте аппарат **1** (например, конденсационно-холодильную систему вакуумной колонны для перегонки мазута в присутствии водяного пара с выводом водяного конденсата), насосно-эжекторную вакуумсоздающую систему, включающую эжектор **2**, сепаратор **3**, низконапорный насос **4**, холодильник **5**, фильтр **6**, высоконапорный насос **7**, систему обновления рабочей жидкости, включающую насос **8** для откачки распитки, подогреватель **9**, атмосферную колонну **10** с контактными устройствами **11**, систему циркуляционного орошения **12** с соответствующей зоной **13** с контактными устройствами, дополнительную зону отпарки распитки с контактными устройствами **14**, боковую отпарную секцию (стриппинг) или гидроциклонно-сепараторный модуль **15**.

Установка содержит также трубопроводную обвязку для ввода исходных и вывода конечных продуктов, транспортирования промежуточных продуктов между ее структурными элементами и другими установками.

В качестве атмосферной колонны для иллюстрации способа взята основная ректификационная колонна процесса висбрекинга.

Способ иллюстрируется также тремя расчетными примерами, выполненными при сопоставимых условиях применительно к созданию вакуума в конденсационно-холодильной системе для охлаждения парогазовой смеси с верха вакуумной колонны при перегонке мазута.

Пример **1** относится к прототипу и включает приведенные на принципиальной технологической схеме структурные элементы установки с соответствующей трубопроводной обвязкой, за исключением обозначенных пунктирными линиями. Пример **2** относится к предлагаемому способу и отличается от примера **1** вовлечением в схему подогревателя-теплообменника **9** для нагрева распитки. Пример **3** также относится к предлагаемому способу и отличается от примера **2** вовлечением в технологическую схему стриппинга **15** с подачей водяного пара.

Как видно из табл. 1, остаточное давление в аппарате в примере **2** снижается с 7.5 (пример **1**) до 6.4 кПа (на 12%), а в примере **3** – до 6.0 кПа (на 25%). Это становится возможным благодаря сни-

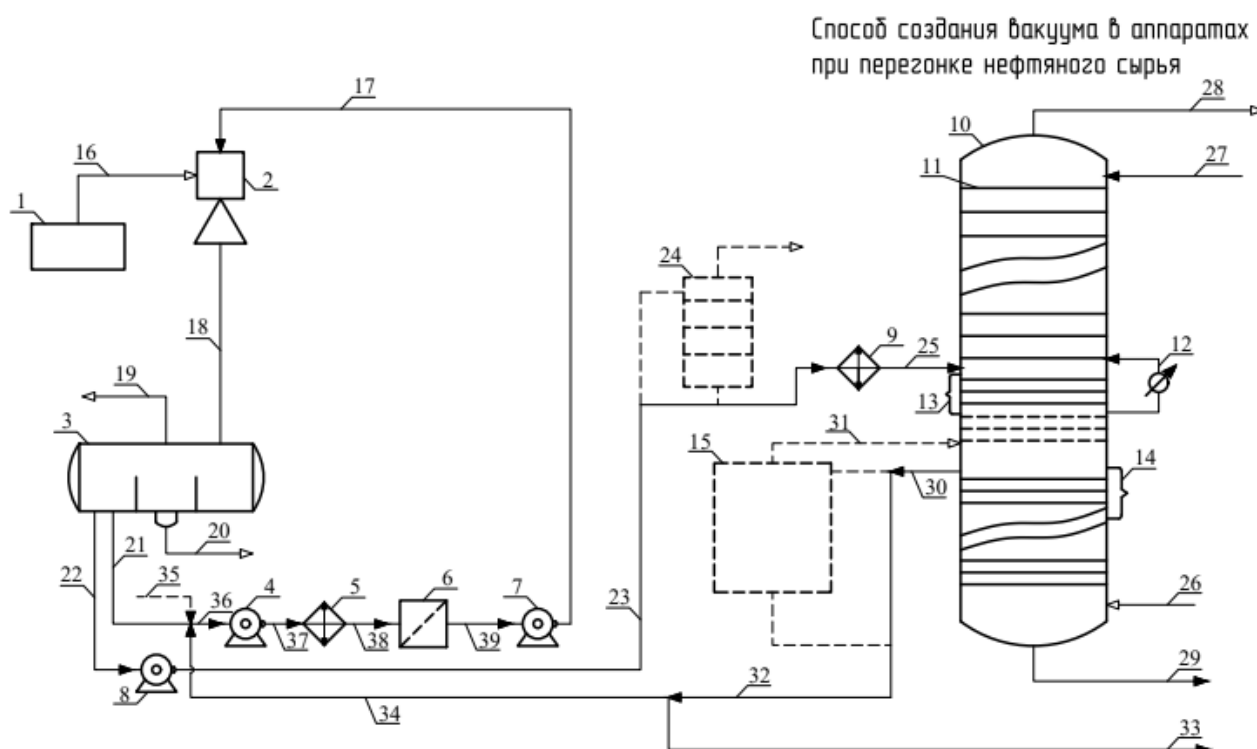


Рис. 1. Способ создания вакуума в аппаратах при перегонке нефтяного сырья

Основные показатели процесса

Наименование и размерность показателя	Значение показателя		
	Прототип	Предлагаемый способ	
	Пример 1	Пример 2	Пример 3
Давление (абс.), кПа:			
– аппарат 1	7.5	6.4	6.0
– сепаратор 6	0.12	0.12	0.12
– высоконапорный насос 35	6.5	6.5	6.5
– верх колонны 15	0.52	0.52	0.52
– низ колонны 15	0.54	0.54	0.54
Температура, °С:			
– аппарат 1	30	30	30
– сепаратор 6	60	60	60
– подогреватель 13	60	200	200
– циркуляционное орошение 17 (ввод)	181	181	181
– циркуляционное орошение 17 (вывод)	244	290	290
– верх колонны 15	113	162	163
– низ колонны 15	353	356	356
– сырье 18 колонны 15	381	381	381
Расходы потоков, т/ч:			
– парогазовая смесь 2 из аппарата	1.75	1.75	1.75
– рабочая жидкость 4	415	415	415
– распитка 9	55.0	55.0	55.0
– подпитка 27	55.0	55.0	55.0
– сырье 18 колонны	49.2	49.2	49.2
– циркуляционное орошение	10.0	10.0	10.0
– водяной пар в стриппинг 23	0	0	0.3
Содержание низкокипящих компонентов в подпитке 27 , % об.	9.7	3.1	0.6
Количество тарелок в колонне 15 (шт):			
– в зоне циркуляционного орошения	3	3	3
– выше зоны циркуляционного орошения	17	17	17
– ниже зоны циркуляционного орошения	10	10	10
Итого:	30	30	30

жению содержания низкокипящих компонентов в подпитке с 9.7 (пример **1**) до 3.1% об. в примере **2** и до 0.6% об. в примере **3**. В свою очередь, такое снижение достигается за счет нагрева подпитки до отпарки в зоне циркуляционного орошения атмосферной колонны и дополнительной отпарки в стриппинге.

Таким образом, предложенный способ позволяет создавать более глубокий вакуум в аппарате при перегонке нефтяного сырья с использованием насосно-эжекторной вакуумсоздающей системы и циркулирующей рабочей жидкости.

В ходе работы над проектом «Низкоуглеродная технология создания вакуума» получены результаты технологического и аппаратного обследования вакуумных блоков шести установок АВТ российских НПЗ, оснащенных одноступенчатыми гидроэжекторными вакуумсоздающими системами. Представлен расчетный анализ полученных данных, а также результаты исследований, проведенных на экспериментальном стенде. Определено влияние основных параметров на эффективность работы гидроэжекторных систем.

Литература

1. Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. – М.: Химия, 1985. – 448 с.
2. Ахметов С. А., Ишмияров М. Х., Веревкин А. П., Докучаев Е. С., Малышев Ю. М. Технология, экономика и автоматизация процессов переработки нефти и газа. – М.: Химия, 2005. – 736 с.
3. Ахметов С. А. Лекции по технологии глубокой переработки нефти в моторные топлива. – СПб.: Недра, 2007. – 312 с.
4. Осипов Э. В., Поникаров С. И., Сайрутдинов Ф. М., Теляков Э. Ш. Системное моделирование установок вакуумной ректификации // Вестник СГТУ. – 2012. – №1 (64), вып. 2. – С.215-220.

References

1. Kafarov V. V. *Metody kibernetiki v khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Methods of cybernetics in chemistry and chemical technology]. Moscow, Khimiya Publ., 1985, 448 p.
2. Akhmetov S. A., Ishmiyarov M. H., Verevkin A. P., Dokuchaev E. S., Malyshev Yu. M. *Tekhnologiya, ekonomika i avtomatizatsiya protsessov pererabotki nefti i gaza* [Technology, economics and automation of oil and gas refining processes]. Moscow, Khimiya Publ., 2005, 736 p.
3. Akhmetov S. A. *Leksii po tekhnologii glubokoy pererabotki nefti v motornye topliva* [Lectures on the technology of deep oil refining into motor fuels]. St. Petersburg, Nedra Publ., 2007, 312 p.

5. Рудин М. Г., Сомов В. Е., Лебедской-Тамбиев М. А. Карманный справочник нефтепереработчика. – СПб.: Химиздат, 2017. – 336 с.
6. Худович И. М. Современные системы автоматизированного моделирования химико-технологических процессов в нефтепереработке и нефтехимии. – Новополюк: Полоцкий государственный университет, 2008. – 110 с.
7. Зиятдинов Н. Н., Емельянов В. М. Исследование и проектирование химико-технологических процессов с применением моделирующей системы ChemCad. – Казань: Казанский государственный технологический университет, 2003. – 23 с.
8. Агибалова Н. Н. Технология и установки переработки нефти и газа. Свойства нефти и нефтепродуктов. – М.: Лань, 2022. – 227с.
4. Osipov E. V., Ponikarov S. I., Sayrutdinov F. M., Telyakov E.Sh. *Sistemnoe modelirovanie ustanovok vakuumnoy rektifikatsii* [System modeling of vacuum rectification installations]. Vestnik SGTU [Bulletin of SSTU], 2012, no.1(64), is.2, pp.215-220.
5. Rudin M. G., Somov V. E., Lebedskoj-Tambiev M. A. *Karmannyi spravochnik neftepererabotchika* [Pocket guide of an oil refiner]. St. Petersburg, Khimizdat Publ., 2017, 336 p.
6. Khudovich I. M. *Sovremennye sistemy avtomatizirovannogo modelirovaniya khimiko-tekhnologicheskikh protsessov v neftepererabotke i neftekhimii* [Modern systems of automated modeling of chemical and technological processes in oil refining and petrochemistry]. Novopolotsk PGU Publ., 2008, 110 p.
7. Ziyatdinov N. N., Emel'yanov V. M. *Issledovanie i proektirovanie khimiko-tekhnologicheskikh protsessov s primeneniem modeliruyushchey sistemy ChemCad* [Research and design of chemical and technological processes using the ChemCad modeling system]. Kazan, KGTU Publ., 2003, 23 p.
8. Agibalova N. N. *Tekhnologiya i ustanovki pererabotki nefi i gaza. Svoystva nefi i nefteproduktov* [Technology and installations of oil and gas refining. Properties of oil and petroleum products]. Moscow, Lan Publ., 2022, 227 p.

И. Н. Куляшова (к.т.н., доц.), А. Д. Бадикова (д.т.н., проф., зав. каф.),
А. В. Сидельников (д.х.н., проф.), А. Г. Мустафин (д.х.н., проф.), А. Р. Сафина (асп.)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ РЕАГЕНТА НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Уфимский государственный нефтяной технический университет
кафедра физической и органической химии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: iirina-0472@yandex.ru

I. N. Kulyashova, A. D. Badikova, A. V. Sidelnikov, A. G. Mustafin, A. R. Safina

INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY OF OBTAINING OIL AND GAS PRODUCTION REAGENT BASED ON NATURAL AND SYNTHETIC POLYMERS

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: irina-0472@yandex.ru

Представлены разработки в области получения реагентов для регулирования параметров буровой промывочной жидкости на основе полиэлектролитного комплекса с подбором мольных соотношений анионных и катионных природных и синтетических полимеров с применением импедансной спектроскопии. Проведены исследования и сравнительный анализ функциональных групп лигносульфоната натрия различных способов производства. Получены два полиэлектролитных комплекса: на основе природных полимеров: лигносульфоната натрия и катионного крахмала при мольных соотношениях 1 : 1 и на основе природного и синтетического полимеров: лигносульфоната натрия и полидиметилдiallyламмоний хлорида при мольных соотношениях исходных компонентов 1.1 : 2.1 соответственно. Проведена оценка эффективности экспериментальных образцов в качестве реагента для регулирования параметров бурового раствора с определением показателей условной вязкости и фильтрации.

Ключевые слова: буровой реагент; катионный крахмал; лигносульфонат натрия; метод импедансной спектроскопии; показатель фильтрации; полидiallyлдиметиламмоний хлорид; полиэлектролитный комплекс; реологические свойства; условная вязкость.

Исследование выполнено в рамках реализации стратегического проекта «Химия новой экономики». Научно-исследовательский проект «Разработка способов получения реагентов нефтегазодобычи на основе природных и синтетических полимеров».

The article is devoted to the consideration of a method for obtaining reagents for regulating the parameters of a drilling washing liquid based on a polyelectrolyte complex by selecting the molar ratios of anionic and cationic natural and synthetic polymers using the method of impedance spectroscopy. In the course of the work, studies and comparative analysis of the functional groups of sodium lignosulfonate of various production methods were carried out. The method of impedance spectroscopy has been developed and tested to obtain polyelectrolyte complexes. Two polyelectrolyte complexes were obtained: based on natural polymers: sodium lignosulfonate and cationic starch at molar ratios of 1 : 1 and based on natural and synthetic polymers: sodium lignosulfonate and polydimethyldiallylammonium chloride at molar ratios of the initial components 1.1 : 2.1, respectively. The evaluation of the effectiveness of experimental samples as a reagent for regulating the parameters of drilling mud with the determination of conditional viscosity and filtration parameters was carried out.

Key words: cationic starch; conditional viscosity; drilling reagent; filtration index; impedance spectroscopy method; polydiallyldimethylammonium chloride; polyelectrolyte complex; rheological properties; sodium lignosulfonate.

The research was carried out as part of the implementation of the strategic project «Chemistry of the New Economy». The name of the project is «Development of methods for obtaining oil and gas production reagents based on natural and synthetic polymers».

Дата поступления 10.01.23

В настоящее время интерес специалистов, работающих в области производства реагентов для нефтегазодобычи, привлекают полиэлектролитные комплексы на основе полимеров природного и синтетического происхождения катионного и анионного типов.

Уникальность химической структуры, функциональное разнообразие в сочетании с биоразлагаемостью, экологической безопасностью и неограниченно воспроизводимой сырьевой базой, а также технологической простотой и возможностью варьирования условий их получения открывают широкие возможности для их практического применения¹.

Из большого ассортимента различных полианионных природных полимеров, по объему применения, лигносульфонат натрия занимает в России второе место и является побочным продуктом переработки лигнина на целлюлозно-бумажных комбинатах.

Лигносальфонаты натрия представляют собой высокомолекулярный анионоактивный полимер сложного строения, содержащий различные функциональные группы: метоксильные, гидроксильные, фенольные, карбонильные, карбоксильные и ионизированные сульфогруппы, придающие молекуле отрицательный заряд, уравновешенный катионами натрия².

В качестве катионной основы таких комплексов зачастую используют природные и синтетические полимеры.

В качестве природного полимера широко используются полисахариды – крахмал и его производные, которые благодаря наличию реакционно-активных гидроксильных групп способны легко вступать в химические реакции, которые позволяют регулировать физико-химические свойства получаемых реагентов.

Перспективным направлением модифицирования крахмалов на сегодняшний день является процесс катионирования³.

Катионированный крахмал имеет положительный заряд макромолекулы, что обеспечивает его электростатическое взаимодействие и удержание при контакте с анионными группами лигносульфоната натрия⁴.

Использование в качестве катионного составляющего ПЭК синтетического полимера способствует менее интенсивному развитию микроорганизмов, способных разлагать основной активный компонент – лигносульфонат натрия⁵.

В качестве синтетического полимера катионного типа представляет интерес рассмотреть полидиметилдиалламмоний хлорид (ПДАДМАХ), который относят к группе катионных ингибиторов, содержащих аминогруппы, рекомендуемых

для снижения интенсивности отложений сульфата кальция⁶.

Сложность использования исходных компонентов сложного состава для получения полиэлектролитных комплексов, прежде всего, связано с неоднородностью химического состава и диктует необходимость использования методов и подходов, которые позволили бы рассматривать подобные системы без выделения углеводородной матрицы от примесных компонентов при подборе технологических параметров⁷.

Метод импедансной спектроскопии, основанный на измерении зависимости импеданса электрохимической ячейки от частоты переменного тока, на сегодняшний день является наиболее перспективным методом для онлайн контроля реакций и процессов, протекающих в системе на границе раздела фаз, в том числе и сложного многокомпонентного состава вследствие высокой скорости регистрации импеданса ячейки⁸.

В этой связи, целью данной работы явилось сравнительное исследование физико-химических показателей лигносульфоната натрия различных способов производства – основного исходного компонента для получения устойчивого полиэлектролитного комплекса путем подбора мольных соотношений исходных реагентов (анионных и катионных природных и синтетических полимеров сложного состава) с применением метода импедансометрии в потенциометрическом режиме титрования и апробация полученных композитов в качестве эффективного комплексного реагента для регулирования параметров буровой промывочной жидкости.

В качестве объектов исследования были выбраны: лигносульфонаты натрия сульфитного способа производства СТО 8418-022-2010 (производитель ОАО «Сясьский ЦБК») и лигносульфонаты натрия нейтрально-сульфитного способа производства (ОАО ЦБК «Пермский картон»), катионный крахмал ГОСТ Р 56095-2014 (производитель ООО «Биполь») и полидиметилдиалламмоний хлорид (ПДАДМАХ) – водорастворимый полимер марки ВПК-402 производства ОАО «БСК» ТУ 2227-184-00203312-2012.

Для проведения сравнительных качественных характеристик лигносульфонатов сульфитного и нейтрально-сульфитного способов производства, как источника сырья для получения реагентов, проведены исследования функциональных групп ($-C=O$, $-OH$, $-SO_3H$ и др.) методом ИК-спектроскопии.

В данной работе разработана и апробирована методика определения соотношений катионных и анионоактивных ПАВ методом импедансной спектроскопии с использованием хемометричес-

кого метода главных компонент (МГК) для создания полиэлектролитных комплексов.

Оценка способности полученного полиэлектролитного комплекса регулировать реологические свойства и показатель фильтрации глинистого бурового раствора, а также проявлять устойчивость в условиях высоких температур, проведена согласно РД 39-00147001-773-2004 «Методика контроля параметров буровых растворов».

Определение функциональных групп в составе лигносульфонатов осуществлялось методом ИК-спектроскопии. Инфракрасные спектры (ИК-спектры) образцов записывали на ИК-Фурье спектрометре FTIR-8400S фирмы «Shimadzu» в области $700\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} , сканирование вели программным обеспечением IRSolution (рис. 1, 2).

Результаты ИК-спектроскопического анализа лигносульфонатов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты ИК-спектроскопии лигносульфонатов разных способов получения

Лигносульфонат	Интенсивность пиков исследуемых функциональных групп			
	-C=O	-OH	-SO ₃ H	-CH ₃
Сульфитный	0.083	0.308	0.193	0.063
Нейтрально-сульфитный	0.139	0.264	0.140	0.157

Исходя из сравнительной характеристики спектров рис. 1, 2 и табл. 1, видно, что наличие функциональных групп в лигносульфонате сульфитно-нейтрального способа варки идентично

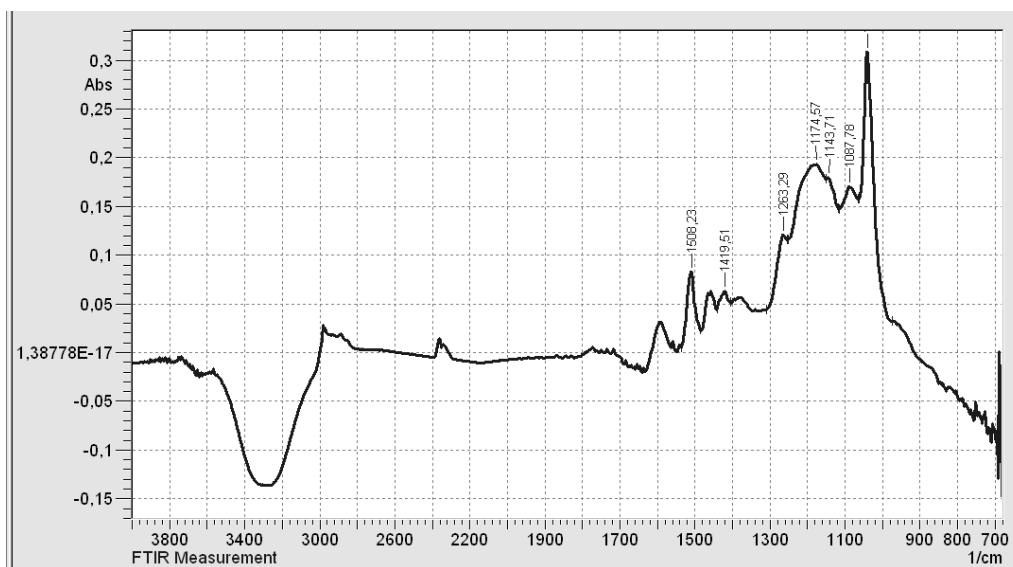


Рис. 1. ИК-спектр сульфитного лигносульфоната

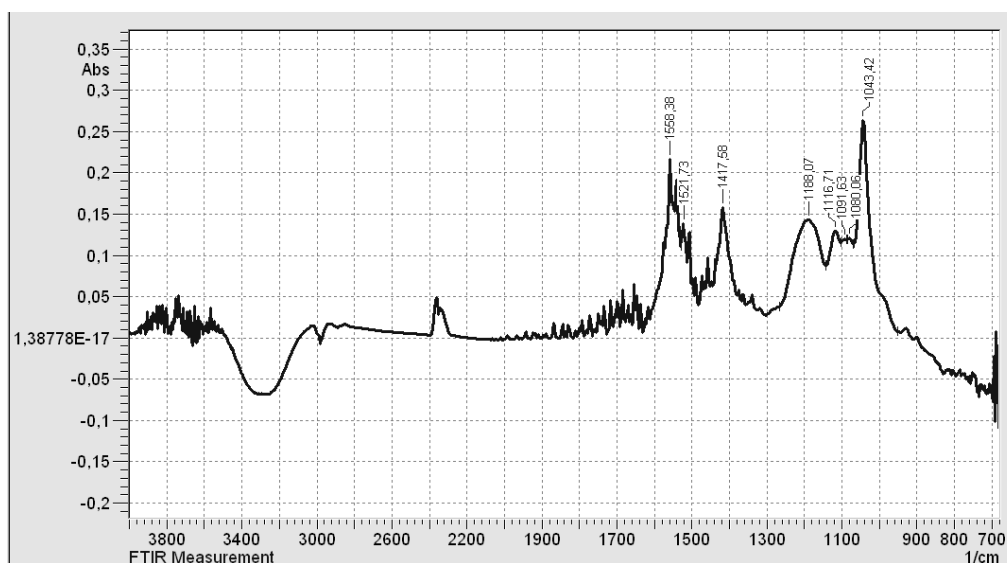


Рис. 2. ИК-спектр нейтрально-сульфитного лигносульфоната

группам в лигносульфонате натрия сульфитного способа получения и содержат функциональные группы ($-C=O$, $-OH$, $-SO_3H$, $-CH_3$) способные участвовать в различных реакциях модифицирования.

Для подбора мольных соотношений анионных и катионных составляющих полиэлектролитного комплекса применяли метод импедансной спектроскопии. Спектры импеданса в формате диаграммы Найквиста регистрировали с помощью электрохимического комплекса «Элинс» марки Р-40Х при потенциале индикаторного электрода равным нулю с постоянным перемешиванием исследуемого раствора. Единичные режимы регистрации спектральных данных подбирали на основании литературных данных.

Полученные спектры преобразовали в массив данных с помощью программного обеспечения Microsoft Excel. Для хеометрической обработки спектральных данных импедансометрического титрования использовали метод главных компонент, реализованный в программном обеспечении фирмы CAMO TheUnscrambler. Точку эквивалентности определяли методом двух касательных по точке перегиба кривой титрования на графике счетов МГК модели.

Результаты эксперимента, титрования крахмала лигносульфонатом натрия подтверждают возможность получения комплекса (рис. 3, 4).

Точка эквивалентности достигается при равенстве объемов растворов лигносульфоната натрия и катионного крахмала при мольном соотношении веществ 1 : 1 моль.

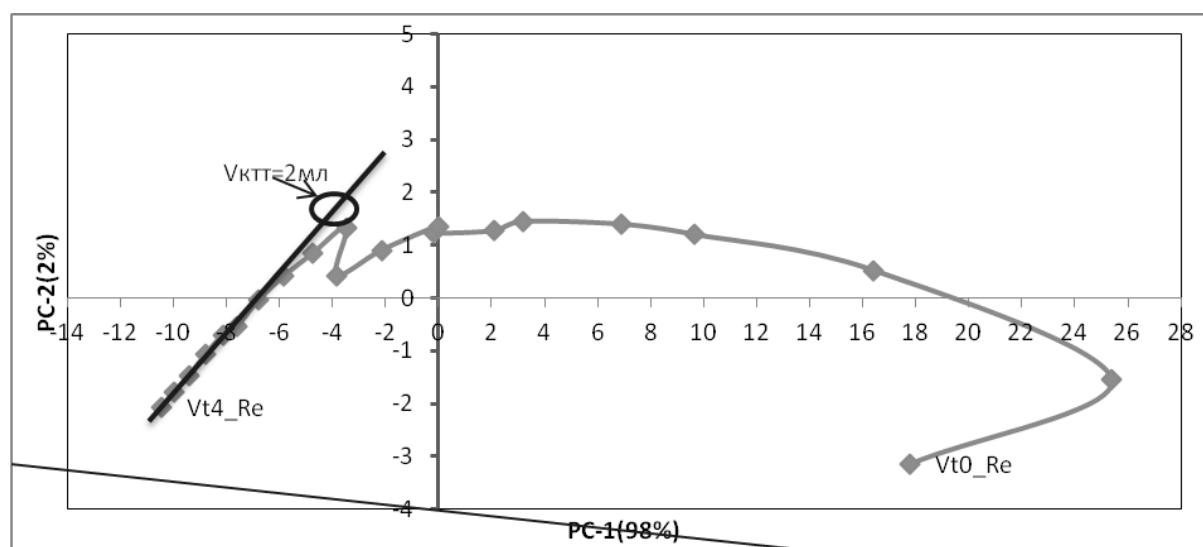


Рис. 3. Точка эквивалентности катионного крахмала с лигносульфонатом натрия

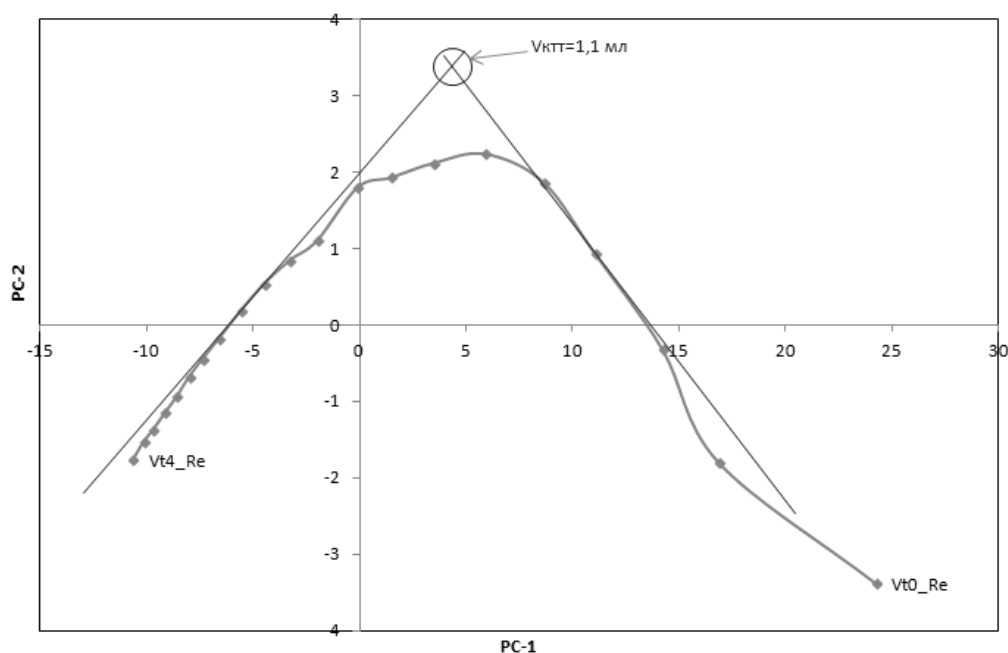


Рис. 4. Точка эквивалентности ПДАДМАХ с лигносульфонатом натрия

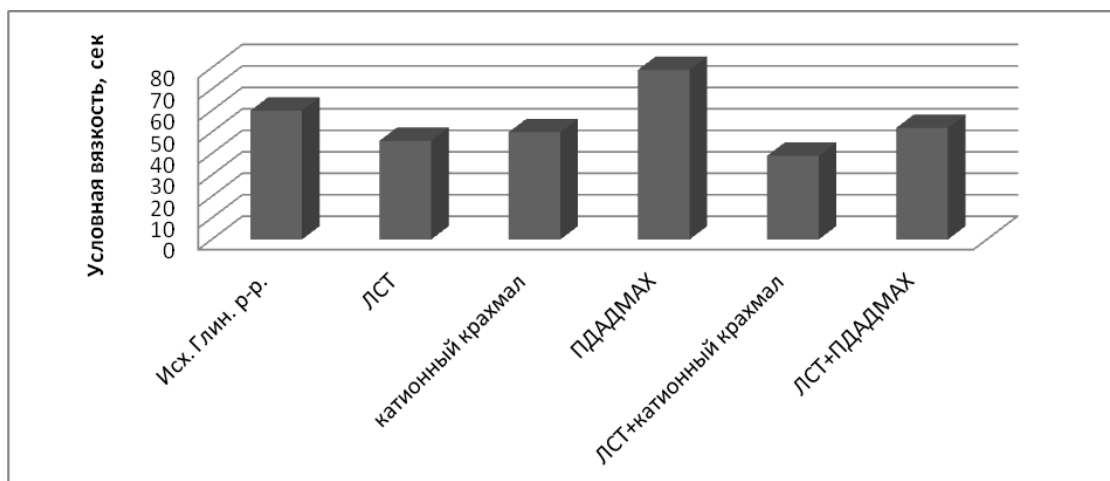


Рис. 5. Сравнительные показатели условной вязкости глинистого раствора при введении 1% навески экспериментальных образцов

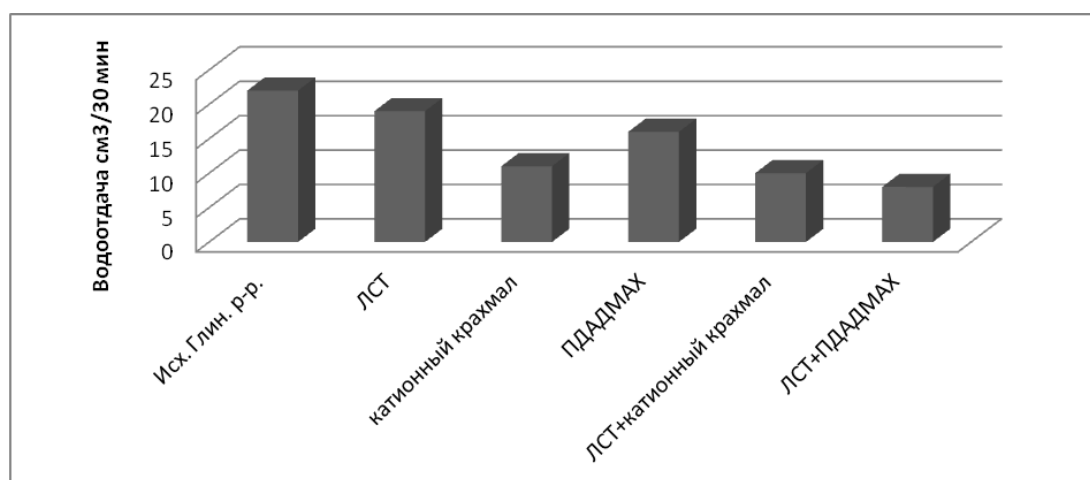


Рис. 6. Сравнительные показатели фильтрации глинистого раствора при введении 1% навески экспериментальных образцов

Точка эквивалентности при титровании раствора лигносульфоната натрия раствором ПДАДМАХ наблюдается при добавлении между 1 мл и 1.2 мл титранта.

Следовательно, для создания полиэлектролитного комплекса на основе лигносульфоната и ПДАДМАХ исходные компоненты должны быть взяты в соотношении 1.1 : 2 моль.

Проведена оценка эффективности исходных компонентов и полученных комплексов (ПЭК) в качестве реагента, способного эффективно снижать показатели условной вязкости и фильтрации глинистого раствора.

В ходе испытаний навеску реагента, в количестве 1% от объема глины, вводили в рабочий глинистый раствор, перемешивали в течение 10 мин и выдерживали в ячейке старения «БОМБА А-Б-05» при температуре 180 °С в течение 3 ч с последующим определением показателей условной вязкости и показателя фильтрации. Результаты эксперимента представлены на рис. 5, 6.

Введение в глинистый раствор 1% навески ПЭК на основе лигносульфоната натрия и катионного крахмала характеризуется эффективным снижением значения условной вязкости с 60 с до 26 с относительно исходного глинистого раствора. ПЭК на основе лигносульфоната натрия и ПДАДМАХ проявляет более низкую эффективность снижения условной вязкости с 60 с до 45 с относительно исходного глинистого раствора.

Показатель фильтрации ПЭК на основе лигносульфоната натрия и ПДАДМАХ характеризуется значительно низким значением – 6 см³/30 мин относительно глинистого раствора – 22 см³/30 мин и ПЭК на основе катионного крахмала и лигносульфоната – 9 см³/30 мин, а также исходных компонентов: ЛС-На – 19 см³/30 мин, ПДАДМАХ – 15 см³/30 мин, катионного крахмала – 10 см³/30 мин.

Введение ПЭК на основе лигносульфоната натрия и ПДАДМАХ увеличивает эффективность снижения показателя фильтрации с 22 до 6 см³/30 мин относительно глинистого раствора.

Таким образом, в ходе проведенных исследований предложен способ получения устойчивого полиэлектролитного комплекса путем подбора молярных соотношений исходных реагентов (анионных и катионных природных и синтетических полимеров сложного состава) с применением метода импедансометрии в потенциометрическом

режиме титрования. Проведен сравнительный анализ функциональных групп лигносульфоната натрия различных способов производства - основного исходного компонента ПЭК. Полученные реагенты показали высокую эффективность снижения показателей вязкости и фильтрации буровой промывочной жидкости в условиях повышенных температур (180 °C).

Литература

1. Шилова С. В., Зинурова О. А., Третьякова А. Я., Баранов В. П. Полимер-коллоидные комплексы хитозана с додецилсульфатом натрия в водно-спиртовых средах // ЖПХ. – 2014. – Т.87, №3. – С.350-359.
2. Шилова С. В., Безруков А. Н., Третьякова А. Я., Барбанов В. П. Ассоциация додецилсульфата натрия с катионным полиэлектролитом в водно-этанольных средах // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2014. – Т.57, №6. – С.38-43.
3. Нифантьев Н. Э., Фахреева А. В., Ишмуратов Ф. Г., Волошин А. И., Рабаев Р. У., Бахтизин Р. Н., Докичев В. А. Природные полисахариды – «зеленые» высокоэффективные нефтепромысловые реагенты. Получение, строение и применение продуктов нефтехимии и органического синтеза. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2017. – С.65-83.
4. Муллина Э. Р., Чупрова Л. В. Модифицированные формы крахмала, используемые для улучшения эксплуатационных свойств целлюлозных композиционных материалов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – №11-1. – С.18-20.
5. Тептерева Г. А., Кудашева Ф. Х., Бадикова А. Д., Куляшова И. Н., Константинов К. Н. Влияние танидности лигносульфоната на показатель разжижения бурового реагента // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2009. – Т.52, №4. – С.69-70.
6. Федина Р. А., Бадикова А. Д., Мустафин А. Г., Удалова Е. А., Куляшова И. Н., Дубовцев Д. А. Исследование молекулярно-массового распределения в лигносульфонатных буровых реагентах методами ВЭЖХ // Баш. хим. ж. – 2019. – Т.26, №1. – С.62-69.
7. Бадикова А. Д., Куляшова И. Н., Кудашева И. Н., Цадкин М. А., Мортиков Е. С., Ялалова Р. А. Модифицирование нейтрально-сульфитных щелоков с получением лигносульфонатных буровых реагентов // Химия и технология топлив и масел. – 2016. – Т.598, №6. – С.21-24.
8. Сидельников А. В., Дубровский Д. И., Майстренко В. Н., Кудашева Ф. Х., Максюткова Э. И., Тихонова А. А. Импедансометрическое определение катионных поверхностно-активных веществ методом титрования // Вестник Башкирского университета. – 2017. – №2. – С.373-378.

References

1. Shilova S.V., Zinurova O.A., Tret'yakova A.Ya., Barabanov V.P. [Polymer colloid complexes of chitosan with sodium dodecyl sulfate in water-alcohol media]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, vol.87, no.3, pp.315-323.
2. Shilova, S.V., Bezrukov A.N., Tret'yakova A.Ya., Barabanov V.P. *Assotsiatsiya dodetsilsulfata natriya s kationnym polielektrolitom v vodno-etanolnykh sredakh* [Association of sodium dodecyl sulfate with cationic polyelectrolyte in aqueous ethanol media]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [News of higher educational institutions. Series: Chemistry and chemical technology], 2014, no.6, pp.38-43.
3. Nifantev N.E., Fakhreeva A.V., Ishmuratov F.G., Voloshin A.I., Rabaev R.U., Bakhtizin R.N., Dokichev V.A. *Prirodnye polisakharidy – «zelenye» vyskoeffektivnye neftepromyslovyye reagenty* [Natural polysaccharides – «green» highly efficient oilfield reagents]. Ufa, USPTU Publ., 2017. pp.65-83.
4. Mullina E.R., Chuprova L.V. *Modifitsirovannyye formy krakhmala, ispolzuemye dlya uluchsheniya ekspluatatsionnykh svoystv tsellyuloznykh kompozitsionnykh materialov* [Modified forms of starch used to improve the performance of cellulosic composites]. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamentalnykh issledovaniy* [International Journal of Applied and Fundamental Research], 2018, no.11-1, pp.18-20.
5. Teptereva G.A., Kudasheva F.Kh., Badikova A.D., Kulyashova I.N., Konstantinov K.N. *Vliyanie tannidnosti lignosulfonata na pokazatel razzhizheniya burovogo reagenta* [Influence of the tannin content of lignosulfonate on the dilution rate of the drilling reagent]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [News of higher educational institutions. Series: Chemistry and chemical technology], 2009, no.4, pp.69-70.
6. Fedina R.A., Badikova A.D., Mustafin A.G., Udalova E.A., Kulyashova I.N., Dubovtsev D.A. *Issledovanie molekulyarno-massovogo raspredeleniya v lignosulfonatnykh burovyykh reagentakh metodami VEZhKh* [Investigation of molecular weight distribution in lignosulfonate drilling reagents by HPLC]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2019, vol.26, no.1, pp.62-69.
7. Badikova A.D., Kulyashova I.N., Fedina R.A., Kudasheva F.Kh., Tsadkin M.A., Mortikov E.S. [Modification of neutral sulfite liquors with production of lignosulfonate drilling reagents]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2017, no.6, pp. 656-662.
8. Sidel'nikov A.V., Dubrovskiy D.I., Maystrenko V.N., Kudasheva F.Kh., Maksyutova E.I., Tikhonova A.A. *Impedansmetricheskoe opredelenie kationnykh poverkhnostno-aktivnykh veshchestv metodom titrovaniya* [Impedance determination of cationic surfactants by titration]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of Bashkir University], 2017, no. 2, pp. 373-378.

К. Г. Кичатов (к.х.н., доц.), Т. Р. Просочкина (д.х.н., проф. зав. каф.),
Р. Ф. Хамадалиев (асп.), С. Ф. Суважбаева (асп.), А.В. Митюкова (асп.)

ПРИМЕНЕНИЕ ЦИФРОВЫХ ИНСТРУМЕНТОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПОЛИМЕРОВ С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ

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

K. G. Kichatov, T. R. Prosochkina, R. F. Khamadaliev, S. F. Suvazhbaeva, A. V. Mityukova

SEARCH AND EXPLORE CHEMICAL INFORMATION OF POLYMERS WITH SPECIFIED PROPERTIES USING DIGITAL INSTRUMENTS

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

Создан программно-аппаратный комплекс, предназначенный для прогнозирования и проектирования свойств полимеров и полимерных материалов. Составной частью комплекса являются разработанные прототип базы данных полимеров для хранения и поиска информации о свойствах полимерных материалов и композитов на их основе и прототип программы управления базой данных для поиска информации в базе данных. С применением комплекса выполнен выбор кандидата для создания нового композиционного материала по заданным свойствам заказчика и спрогнозирован подходящий по свойствам класс полимеров – полиуретан. Разработана рецептура, и получен образец нового композиционного материала с заданными свойствами на основе полиуретана.

Ключевые слова: база данных; взаимосвязь «структура-свойство»; композиционный материал; полиуретан; программно-аппаратный комплекс; цифровое прогнозирование.

Исследование выполнено в рамках реализации стратегического проекта «Химия новой экономики». Научно-исследовательский проект «Цифровое прогнозирование и проектирование веществ с заданными свойствами».

A hardware-software suite for prediction and design of properties of polymers and polymer materials has been created. The complex includes a developed prototype of a polymer database for storing and searching information about properties of polymer materials and polymer-based composites, and a prototype of a database management program for searching information in the database. The complex was used to select a candidate for creation of a new composite material on the basis of properties specified by the customer, and to predict suitable polymer class polyurethane on the basis of its properties. The new composite material with the required properties has been developed.

Key words: composites; database; digital prediction; hardware-software suite; polyurethanes; «structure-property» relationship.

The research was carried out as part of the implementation of the strategic project «Chemistry of the New Economy». The name of the project is «Digital prediction and design of substances with required properties».

В последнее время в тематике мировых научных исследований немаловажное место отводится применению цифровых технологий в нефтегазохимии, в том числе при разработке новых материалов. В Российской Федерации большинство промышленных предприятий, производящих полимеры, ориентированы на получение базовых марок со стандартными свойствами, что не позволяет должным образом конкурировать с зарубежными производителями, переходящими на индивидуальный подход к каждому перспективному потребителю. Кроме того, ввиду ограниченности собственного ассортимента затруднен переход от промежуточного сырья (полимер) к получению готовой продукции или изделий, в связи с чем задача получения материалов с индивидуальными или уникальными свойствами является стратегически важной.

Обработка большого объема данных требует наличия высокоскоростного доступа к характеристикам полимеров и композитов. Это может быть обеспечено путем создания собственной базы данных, которая обеспечивает структурированное хранение информации, высокоскоростной доступ к значениям, дает возможность расширять базу данных за счет внесения дополнительных свойств или информации.

Облачные решения, существующие в настоящее время, не могут обеспечить достаточную безопасность хранения данных и скорость доступа к информации при обработке данных на стороне клиента.

Программно-аппаратный комплекс включает высокопроизводительную рабочую станцию для проведения компьютерного моделирования структуры и свойств полимерных и композиционных материалов, постоянно пополняемую базу данных свойств полимеров базовых полимеров, композитов, добавок и наполнителей, реактор для синтеза полимерных композиций и добавок, отделочное оборудование для получения готовых полимерных материалов и опытных изделий на их основе.

В качестве архитектуры будущей программы рассматривались несколько вариантов реализации ПО:

- клиентская часть с локальной базой данных;
- клиент-серверная архитектура;
- трехзвенная архитектура, включающая сервер базы данных, сервер бизнес-логики и клиентское приложение ¹.

Выбор третьего варианта архитектуры программного комплекса, включающего базу данных и управляющую программу, обусловлен возможностью обеспечения требований к хранению дан-

ных (совместный доступ, разграничение прав пользователей, ссылочная целостность, репликация), и простотой распространения программы и обеспечения доступа пользователей, поскольку в качестве клиента можно использовать браузер, который установлен на всех персональных компьютерах. На рис. 1 приведены наиболее популярные серверы баз данных.

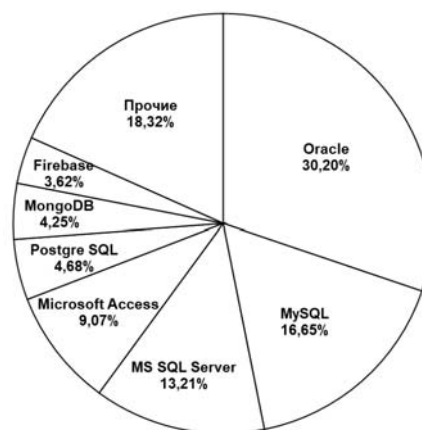


Рис. 1. Рынок серверов баз данных по состоянию на 2021 г. ²

В качестве сервера выбран Microsoft SQL Server, на этапе разработки использовалась версия Express ³. Клиентская часть разработана с применением среды программирования Embarcadero RAD Studio ⁴, сервер бизнес-логики был написан с использованием uniGUI Web Application Framework ⁵, связь «сервер баз данных – сервер бизнес-логики» осуществляется по технологии Fire DAC (компоненты входят в поставку RAD Studio) ⁶, запросы данных проводятся посредством языка SQL.

Программа управления выполнена по трехзвенной архитектуре, что облегчает разработку новых версий программы, добавление новых функций, и алгоритмов обработки свойств полимеров и композитов.

Клиентская программа (рабочий прототип) представлена в виде однодокументного окна, открываемого в окне браузера путем перехода на веб-страницу. Окно разделено на 2 области – область навигации и рабочая область.

Прототип программы управления базой данных позволяет выполнять следующие функции:

- создание, хранение, отображение и вывод в таблицы основной информации о свойствах полимеров и композитов;
- изменение свойств полимеров и композитов;
- осуществлять параметрический поиск информации по параметрам.

Созданная база данных и программа управления позволяет производить сбор, корректиров-

ку и обработку информации по свойствам полимеров и композитов.

Созданные прототип базы данных «SMART Polymer And Composite Database» и прототип программы управления базой данных «SMART Polymer And Composite Data Manager» зарегистрированы в ФИПС^{7,8}.

Разработан и введен в опытную эксплуатацию программно-аппаратный комплекс по прогнозированию и проектированию свойств полимерных и композиционных материалов на их основе.

Для разработки прототипа базы данных полимеров для хранения и поиска информации о свойствах полимерных материалов и композитов на их основе, осуществлен литературный и патентный поиск данных, описывающих свойства полимеров и композитов. Рассмотрены и внесены в базу сведения о десяти базовых полимерах и композиционных материалах на их основе (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол, полиуретан, полиэтилентерефталат, полисульфон, полиэфирсульфон, СКЭП/СКЭПТ, эпоксидные смолы), значения величин механических, физических и физико-химических свойств (всего более 2000 значений).

Для управления базой данных создан прототип программы управления, предназначенный для ввода, корректировки и поиска информации о свойствах полимерных материалов и композитов на их основе, внесенных в базу данных.

Формы программы позволяют осуществить подбор полимерного материала или композита по заданным свойствам как путем выборки из базы

данных, так и путем интеллектуального поиска. Предусмотрена печать отчетных форм по результатам поиска.

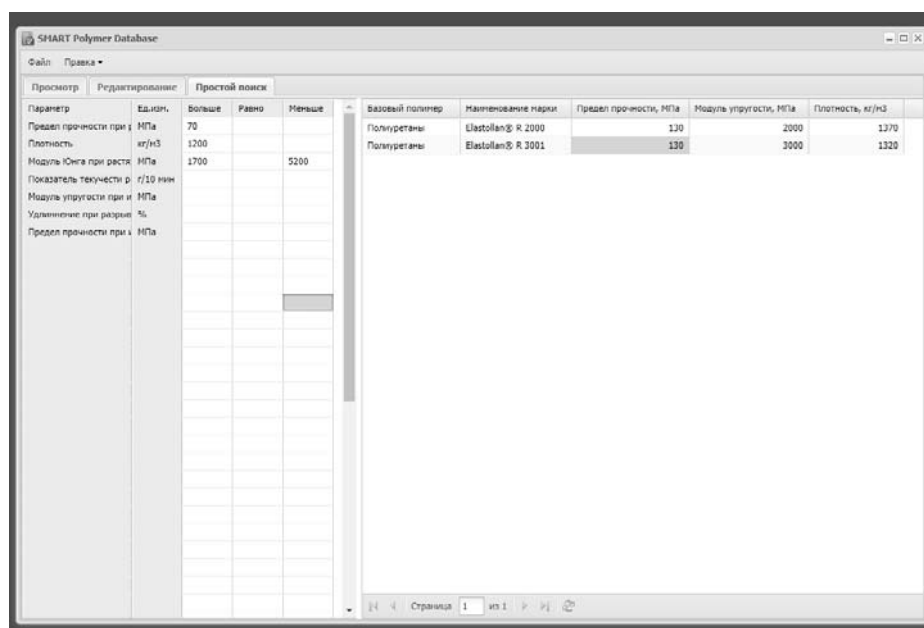
Программа выполнена по клиент-серверной технологии и обеспечивает совместный доступ и редактирование информации в режиме реального времени. Программа может применяться при поиске конструкционного материала с заданными свойствами, а также использоваться для выбора кандидатов для проектирования нового материала.

С применением разработанных прототипов базы данных и программы управления ею осуществлен выбор кандидата для создания нового композиционного материала по заданным заказчиком потребительским и эксплуатационным свойствам:

- предел прочности при растяжении – не менее 70 МПа;
- плотность – не менее 1200 кг/м³;
- модуль Юнга – не менее 1700 МПа.

Отбор полимеров-кандидатов проведен по созданной базе данных с применением инструмента «Простой поиск» программы управления базой данных. Поиск выполнен с помощью SQL-запроса, который формирует программа. В результате проведенного отбора выявлено, что требуемым набором потребительских свойств обладают полиуретаны (рис. 2).

Далее проведены работы по разработке рецептуры материала и получен образец полимера с заданными свойствами. Выполненные экспериментальные исследования подтвердили факт соответствия свойств полученного образца полиуретана заданным характеристикам материала.



The screenshot shows the 'SMART Polymer Database' application window. It features a menu bar with 'Файл' and 'Правка'. Below the menu is a tabbed interface with 'Просмотр', 'Редактирование', and 'Простой поиск' tabs. The 'Простой поиск' tab is active, displaying a search criteria table on the left and a results table on the right.

Параметр	Единица	Больше	Равно	Меньше
Предел прочности при растяжении	МПа	70		
Плотность	кг/м ³	1200		
Модуль Юнга при растяжении	МПа	1700		5200
Показатель текучести при растяжении	г/10 мин			
Модуль упругости при растяжении	МПа			
Удлинение при разрыве	%			
Предел прочности при разрыве	МПа			

Базовый полимер	Наименование марки	Предел прочности, МПа	Модуль упругости, МПа	Плотность, кг/м ³
Полиуретаны	Elastollan® R 2000	130	2000	1270
Полиуретаны	Elastollan® R 3001	130	3000	1320

Рис. 2. Результаты поиска полимеров-кандидатов с помощью программы управления базой данных «SMART Polymer And Composite Data Manager»

В то же время отмечена недостаточная эффективность стандартных инструментальных методов исследования для детального анализа и выявления механизма влияния структуры, формы и концентрации добавок на свойства полученного материала. В этой связи, для проведения дальнейших исследований возникает необходимость в применении цифровых методов с целью прогнозирования свойств полимеров и композитов.

Для разработки научных и технологических основ создания композиционных материалов с заданными свойствами необходимо выполнение многомасштабного моделирования с использованием методов квантовой химии для количественного расчета межмолекулярных взаимодействий «полимер-наполнитель», программного обеспечения COMSOL для моделирования механических и физико-химических свойств композитов, и искусственного интеллекта для более точного подбора полимеров-кандидатов.

Литература

1. Шкрыль А. А. Разработка клиент-серверных приложений в Delphi. – СПб.: БХВ-Петербург, 2006. – 480 с.
2. Самые популярные базы данных 2006–2021 гг. Блог компании OTUS. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://habr.com/ru/company/otus/blog/560278/>, свободный.
3. MicrosoftSQLServer. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://microsoft.com/ru-ru/sql-server/>, свободный.
4. EmbarcaderoRADStudio. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://embarcadero.com/ru/products/rad-studio/start-for-free>, свободный.
5. uniGUI – Web Application Framework for Delphi. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.unigui.com>, свободный.
6. Сорокин А. В. Delphi. Разработка баз данных. – СПб.: Питер, 2005. – 477 с.
7. Свидетельство о государственной регистрации базы данных №2022622324. База данных полимеров, композиционных материалов и их свойств «Smart polymer and composite database» / К.Г. Кичатов, Т.Р. Просочкина и др. – Заявка №2022622223. Дата поступления 14.09.2022. Зарегистрировано в Реестре баз данных 22.09.2022.
8. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2022668153. Программа управления базой данных полимеров и композитов «Smart polymer and composite data manager» / К. Г. Кичатов, Т. Р. Просочкина и др. – Заявка №2022666828. Дата поступления 14.09.2022. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 04.10.2022.

References

1. Shkryl' A.A. *Razrabotka klient-servernykh prilozheniy v Delphi* [Development of client-server applications in Delphi]. St. Petersburg, BHV-Petersburg Publ., 2006, 480 p.
2. *Samye populyarnye bazy dannyh 2006–2021 gg. Blog kompanii OTUS* [Most Popular Databases 2006-2021 OTUS Blog]. <https://habr.com/ru/company/otus/blog/560278/>, svobodnyj.
3. MicrosoftSQLServer. <http://microsoft.com/ru-ru/sql-server/>, svobodnyj.
4. EmbarcaderoRADStudio. [<http://embarcadero.com/ru/products/rad-studio/start-for-free>, svobodnyj.
5. uniGUI – Web Application Framework for Delphi. <http://www.unigui.com>, svobodnyj.
6. Sorokin A.V. Delphi. *Razrabotka baz dannykh* [Database development]. St. Petersburg, Piter Publ., 2005, 477 p.
7. Kichatov K. G., Prosochkina T. R. *Baza dannykh polimerov, kompozitsionnykh materialov i ikh svoystv «Smart polymer and composite database»* [Database of polymers, composite materials and their properties «Smart polymer and composite database»]. Certificate of state registration of the database RF no.2022622324, 2022.
8. Kichatov K. G., Prosochkina T. R. *Programma upravleniya bazoy dannykh polimerov i kompozitov «Smart polymer and composite data manager»* [The program for managing the database of polymers and composites «Smart polymer and composite data manager»]. Certificate of state registration of the computer program no.2022668153 RF, 2022.

Г. З. Раскильдина (д.х.н., проф.), Ю. Г. Борисова (к.х.н., доц.), Р. М. Султанова (д.х.н., проф.),
Р. Р. Даминев (д.т.н., проф.), С. С. Злотский (д.х.н., проф., зав. каф.)

РАЗРАБОТКА И ПОЛУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ-ПЛАТФОРМ

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

G. Z. Raskildina, Yu. G. Borisova, R. M. Sultanova, R. R. Daminev, S. S. Zlotskii

DEVELOPMENT AND OBTAINING OF BIOLOGICALLY ACTIVE PREPARATIONS BASED ON PETROCHEMICAL COMPOUNDS-PLATFORM

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

Описаны способы получения базовых соединений-платформ: *гем*-дихлорциклопропанов и 1,3-диоксациклоалканов с различными заместителями. На их основе осуществлен синтез карбо- и гетероциклических соединений, обладающих совокупностью ценных и полезных свойств и представляющих интерес в плане создания новых фармацевтических и лекарственных препаратов. На основе нефтехимических соединений-платформ получены ацетали, кетали, простые и сложные эфиры, четвертичные аммониевые соли и др. Определены перспективные направления их использования в качестве биологически активных соединений.

Ключевые слова: антикоагуляционная активность; *гем*-дихлорциклопропаны; гетероциклические соединения; 1,3-диоксациклоалканы; реакция Принса; соединения-платформы; цитотоксичность.

Исследование выполнено в рамках реализации стратегического проекта «Химия новой экономики». Научно-исследовательский проект «Разработка и получение биологически активных препаратов на основе нефтехимических соединений-платформ».

Methods for obtaining basic platform compounds: *gem*-dichlorocyclopropanes and 1,3-dioxacycloalkanes with various substituents are described. Based on them, the synthesis of carbo- and heterocyclic compounds, which have a combination of valuable and useful properties and have of interest in terms of creating new pharmaceuticals and drugs was carried out. Acetals, ketals, esters, quaternary ammonium salts, etc. were obtained on the basis of petrochemical platform compounds. Promising directions of their use as biologically active compounds have been identified.

Key words: anticoagulant activity; cytotoxicity; 1,3-dioxacycloalkanes; *gem*-dichlorocyclopropanes; heterocyclic compounds; platform compounds; Prince reaction.

The research was carried out as part of the implementation of the strategic project «Chemistry of the New Economy». The name of the project is «Development and production of biologically active preparations based on petrochemical platform compounds».

Одной из актуальных фундаментальных проблем органической химии и нефтехимии является разработка подходов к созданию новых эффективных способов синтеза практически значимых веществ на основе доступных базовых соединений-платформ-*гем*-дихлорциклопропанов и 1,3-диоксациклоалканов, которые с количественными выходами образуются в результате реакций дихлоркарбенирования^{1–3}, конденсации^{4–7} и реакции Принса^{8–10}.

Синтезы на основе *цис*-1,4-бутендиола

Мы провели синтез 2,3-бис-гидроксиметил-*гем*-дихлорциклопропана и осуществили следующие реакции на его основе: ацилирование, алкилирование и получение четвертичных аммонийных солей (схема 1)^{11,12}.

Конденсацией *цис*-1,4-бутендиола-2 **1** с *i*-C₃H₇CHO или C₆H₅CHO были получены с выходом 92–98 % за 3 ч циклоацетали **14**, **15**. Дихлоркарбенирование 2-замещенных диоксепинов **14**, **15** до бициклических *гем*-дихлорциклопропанов **16**, **17** проводили с использованием хлороформа, щелочи и катамина АВ. Перевод **16**, **17** в целевой реагент **18** протекает в присутствии раствора соляной кислоты, в условиях, аналогичных представленным в работе¹³.

Из диола **18** с количественными выходами мы получили соответствующие простые **21**, **22** и

сложные **25**, **26** эфиры. Для алкилирования диола **18** при 65–70 °С бромистыми нонилом **19** и бензилом **20** в качестве растворителя использовали бензол, катализатора – четвертичную аммониевую соль – катамин АВ. Ацилирование диола **18** хлорангидридами монохлоруксусной **23** и феноксиуксусной **24** кислот проводили при комнатной температуре в среде пиридина.

Замена в стартовом *цис*-1,4-бутендиоле **1** OH-группы на Cl с сохранением *цис*-конфигурации проводилась при охлаждении, хлорирующим реагентом выступал хлористый тионил в присутствии пиридина. В результате за 8 ч был количественно получен *цис*-1,4-дихлорбутен **2**, который был дихлорциклопропанирован по методу Макоши в *цис*-2,3-дихлорметил-*гем*-дихлорциклопропан **3**. Тетрахлорид с первичными аминами (бутиламин **4** и моноэтаноламин **5**) образует бициклические *трет*-амины **6**, **7** с выходом 52–88 %.

Из N-третичного амина **6** в избытке алкилирующих агентов **10**, **11** были получены соответствующие четвертичные аммониевые соли **12**, **13**. Карбамат **9** был синтезирован конденсацией фенолизоционата **8** с амином **11**. Предполагаем, что полученные соединения могут обладать биологической активностью и представлять интерес в качестве катализаторов межфазного переноса¹⁴.

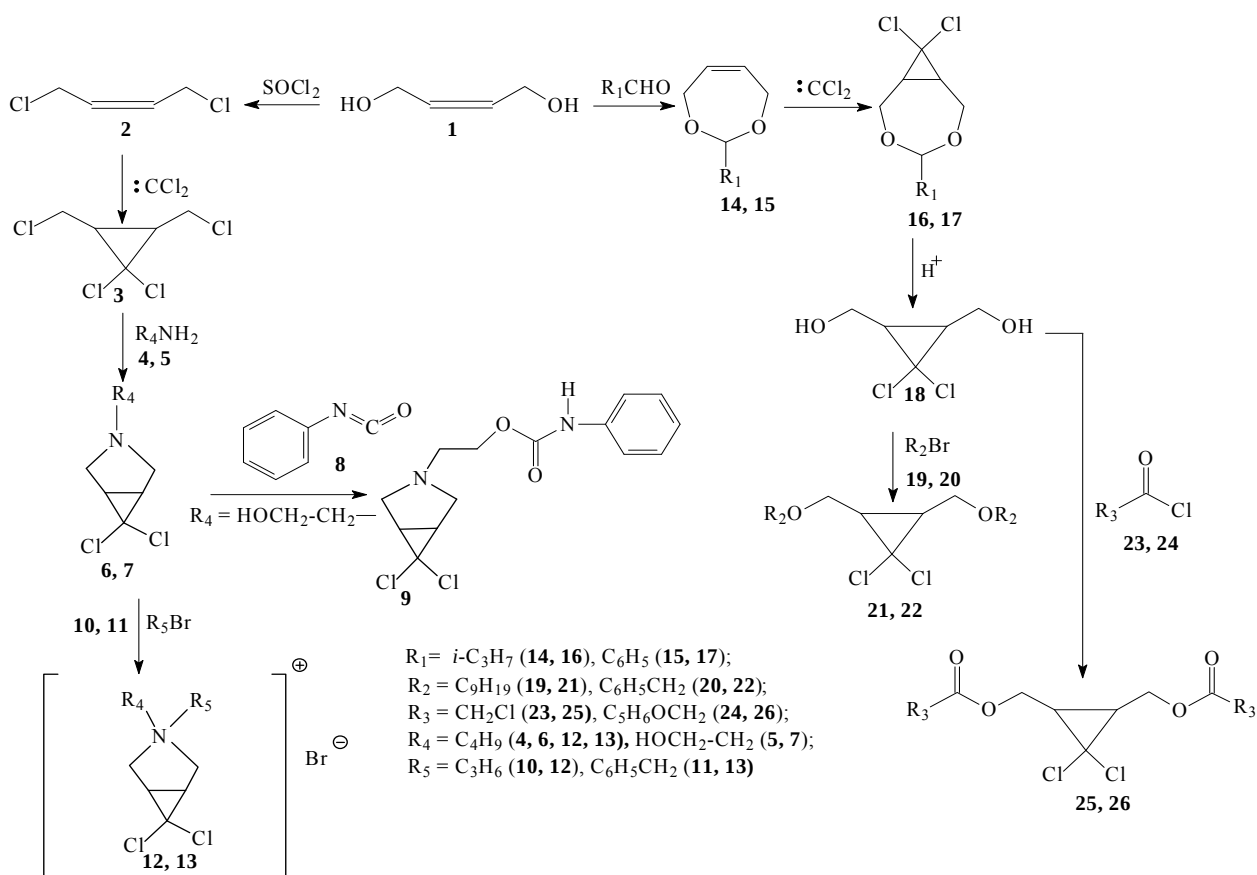


Схема 1

Синтезы на основе полиолов

Конденсация диглицерина **27** с параформальдегидом **28** (схема 2) в среде бензола позволила получить дициклическое производное **29** с выходом более 85%¹⁵.

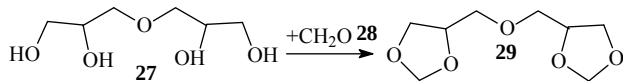


Схема 2

Судя по данным ХМ-спектроскопии и ЯМР-спектроскопии формаль, соединение **29** представлено двумя диастереомерами в соотношении (*эритро*-): (*трео*-) = 5 : 4

Известно, что циклические ацетали 1,1,1-триоксиметилалканов и пентаэритрита находят применение в качестве компонентов полимерных материалов и покрытий¹⁶. В этой связи мы изучили конденсацию полиолов – дипентаэритрита **30** и диэтриола **31** с различными карбонильными соединениями **32**, **33** и осуществили некоторые превращения полученного формаль дипентаэритрита **34** (схема 3).

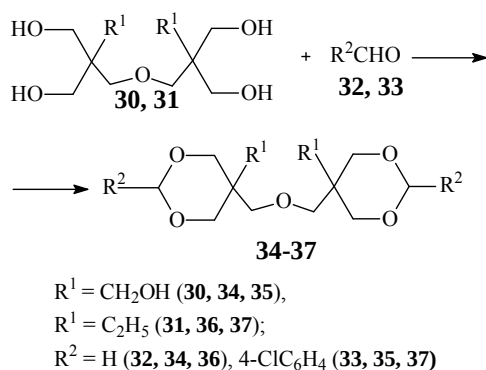


Схема 3

Конденсация полиолов **30**, **31** с кетонами и альдегидами **32**, **33** в среде растворителя в присутствии катализаторов различной природы (серная кислота, КУ-2-8 и др.) при 80 °С привела к ацеталам **34-37** с выходами 70–95 %.

Судя по данным ХМ-спектроскопии и ЯМР-спектроскопии, гетероциклы **34** и **36** представляют собой смесь стереоизомеров **34а,б** и **36а,б** в соотношении 3 : 1 и 6 : 5 соответственно.

Изомеры **34а,б** и **36а,б** различаются ориентацией заместителя R (CH_2OH для **34а,б** и C_2H_5 для **36а,б**) в 5-ом положении циклов – диаксиальное положение для **34а** и **26а** и аксиально-экваториальное для **34б** и **26б**. Доминирование (3-кратное) изомера **34а** над **34б** объясняется наличием двух внутримолекулярных водородных связей при диаксиальной ориентации CH_2OH -групп. В производном диэтриола **36** внутримолекулярное взаимодействие отсутствует, поэтому соотношение стереоизомеров с ди-

аксиальной ориентацией C_2H_5 -групп в **36а** и с аксиально-экваториальной ориентацией в **36б** заместителей практически одинаково.

Ацилированием (схема 4) гидроксильных групп в бициклическом диоле **34** хлорангидридами кислот **38-40** (пиридин, $t = 50$ °С) были получены с количественными выходами сложные эфиры **41-43**.

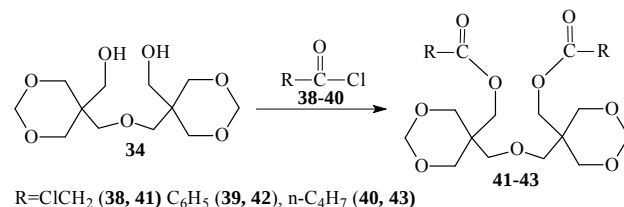


Схема 4

Эти соединения могут быть использованы в качестве пластификаторов полиэфиров либо как мономеры для получения биоразлагаемых материалов¹⁷.

Синтезы на основе дивинилбензола

Мы установили¹⁸, что дихлорциклопропанирование по известным методикам¹⁹⁻²² смеси (3:1) 1,3- и 1,4-дивинилбензолов **44а**, **45а** приводит на начальном этапе к соответствующим 3- и 4-винил-1-(2,2-дихлорциклопропил)бензолам **46а** и **47а**. При увеличении продолжительности реакции до 2 ч количественно образуются тетрахлорпроизводные **48** и **49** соответственно. Минорные компоненты исходной смеси – этилстиролы **44б**, **45б** в этих условиях полностью превращаются в соответствующие 2-(этилфенил)-1,1-дихлорциклопропаны **46б**, **47б** (схема 5).

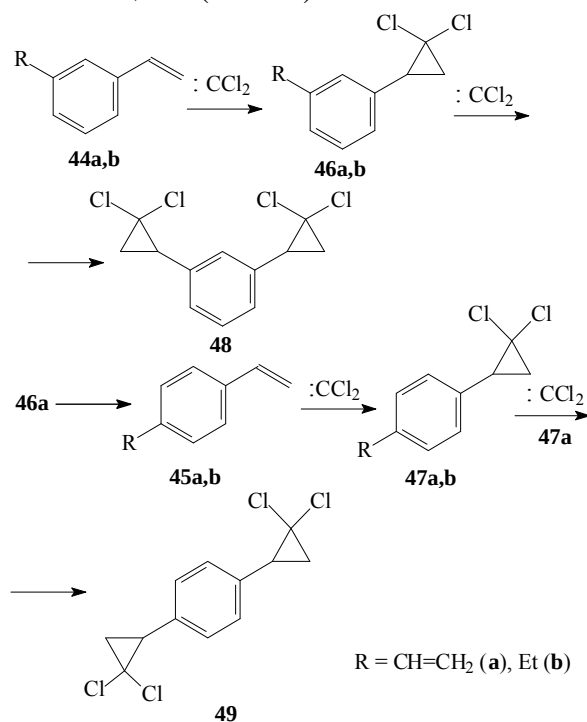


Схема 5

Кислотно-катализируемая конденсация (схема 6) смеси **44a**, **45a** (3:1) с формальдегидом (реакция Принса) позволила получить 4-(винилфенил)-1,3-диоксаны **50a**, **51a** и полициклические продукты **52**, **53**. Примесные этилпроизводные **44b**, **45b** также вступали в реакцию и давали 4-(этилфенил)-1,3-диоксаны **50b**, **51b**. Как и следовало ожидать, гидрирование винилпроизводных **50a**, **51a** протекает с образованием смеси этильных аналогов **50b**, **51b**. Судя по соотношению образующихся изомеров в реакции Принса, различия в активности 1,3- и 1,4-дивинилбензолов **44a**, **45a** еще заметнее, чем в реакции с дихлоркарбеном. При последующем вовлечении смеси изомеров **50a**, **51a** в реакцию Принса были получены бис-диоксановые производные **52** и **53** в соотношении 1.5 : 1.

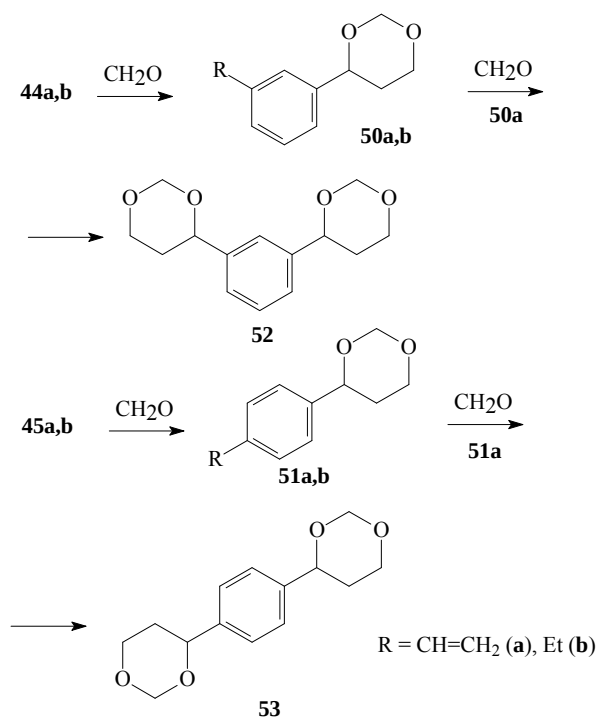


Схема 6

Значительный интерес представляло определение удобного пути перехода от винилпроизводных **46a**, **47a** или **50a**, **51a** к соединениям **54**, **55**, содержащим *гем*-дихлорциклопропильный и циклоацетальный фрагменты (схема 7).

Присоединение дихлоркарбена по двойной связи стирилдиоксанов **50a**, **51a** привело к продуктам **54**, **55** с выходом 35%. Вероятно, дихлоркарбены параллельно с присоединением по двойной связи внедряются по углерод-водородным связям 1,3-диоксанового фрагмента, что снижает выход целевых продуктов. С другой стороны, эти же самые продукты **54**, **55** при конденсации стирилциклопропанов **46a**, **47a** с формальдегидом образуются с выходом 75%.

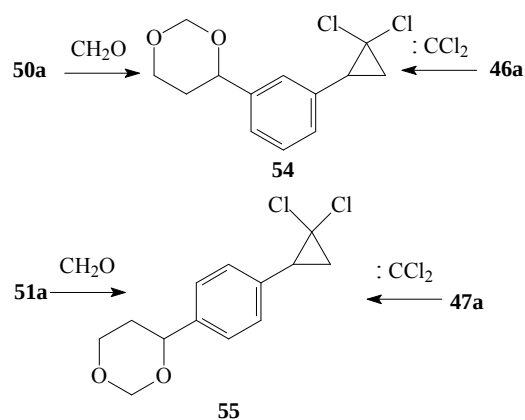


Схема 7

Использование микроволнового излучения в синтезе ацеталей уксусного альдегида

Линейные ацетали уксусного альдегида (1,1-диалкоксиэтаны) широко используются в органическом синтезе^{23, 24}. Их получают с высоким выходом присоединением соответствующих спиртов к виниловым эфирам.

Мы осуществили²⁵ синтез несимметричных и симметричных ацеталей 2,2-диметил-4-оксиметил-1,3-диоксолана и 1-(5-изопропил-1,3-диоксан-5-ил)этанола в условиях микроволнового излучения (схема 8).

Присоединением к винилэтиловому эфиру **56** 1-(5-изопропил-1,3-диоксан-5-ил)этанола **57** и 2,2-диметил-4-гидроксиметил-1,3-диоксолана **58** нами были впервые получены соответствующие несимметричные **59**, **60** и симметричные ацетали **61**, **62**.

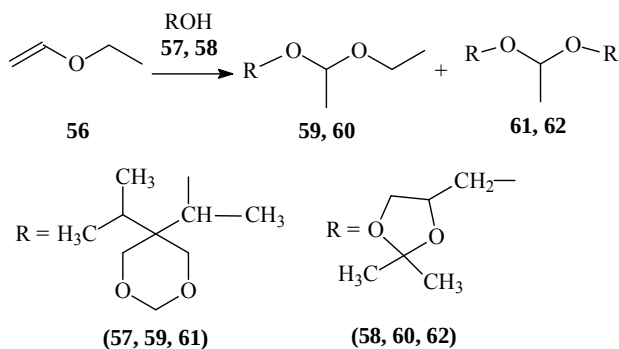


Схема 8

Из эфира **56** и аллилового спирта **17** получили аллилоксипроизводное **18**, дихлоркарбенированием которого синтезировали несимметричный ацеталь **19** с выходом близким к количественному (схема 9).

Из соединения **19** и гетероциклических спиртов были получены несимметричные ацетали, содержащие карбо- и гетероциклические фрагменты. Реакция протекала при 5-кратном избытке спирта, при действии микроволнового излучения в течение 15 мин выход соединений превысил 80% (схема 10).

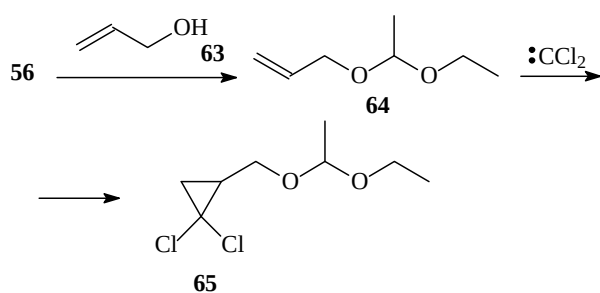


Схема 9

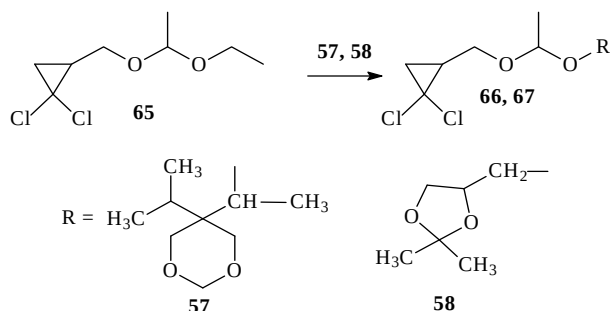


Схема 10

Экспериментальные исследования по гидрированию соединения **18** (схема 11) в СВЧ поле проводили с использованием наиболее доступного промышленного катализатора «Никель на кизельгуре» по методике, представленной в работах ^{26–28}.

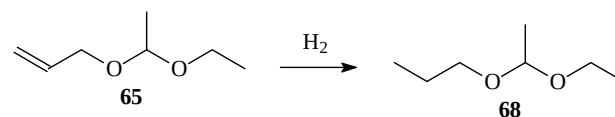


Схема 11

Превращение **18** было изучено при различных температурных режимах с разбавлением водорода в проточной установке, при атмосферном давлении. Опыты по гидрированию проводили в интервале температур 75–250 °С, в мольном соотношении сырье : H₂ = 1 : 1, при этом наблюдался 95% выход линейной ацетали.

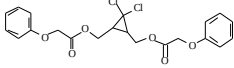
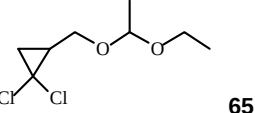
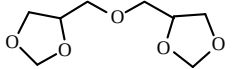
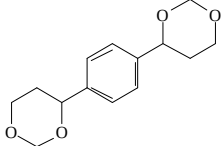
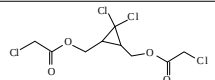
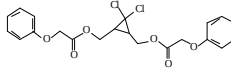
Практическое применение синтезированных замещенных гем-дихлорциклопропанов и 1,3-диоксацикланов

В ряду полученных веществ (табл. 1) обнаружены хлорсодержащие 1,3-диоксоланы и эфиры, обладающие высокой рострегулирующей способностью по отношению к подсолнечнику и пшенице ²⁹.

В результате изучения биологической активности ряда синтезированных соединений по методике ³⁰ были определены молекулы, обладающие высокой цитотоксичностью в отношении клеточных линий НЕК293, SH-SY5Y, HepG2, MCF-7, A-549, Jurkat у соединений, содержащих карбо- или гетероциклический фрагмент (табл. 2).

Таблица 1

Гербицидная активность препаратов

Соединение	Доза, мг/л	Средняя длина проростка, мм	Ингибирование длины проростка, %	Средняя масса проростков, г	Ингибирование массы, %
1	2	3	4	5	6
Пшеница					
Контроль	–	33.5	–	12.3	–
 22	50	30.9	7.8	12.0	2.4
	100	25.7	23.3	11.0	10.6
 65	50	34.2	+3	11.0	10.6
	100	33.2	0.9	11.5	6.5
 29	50	34.4	+2.4	12.5	+1.6
	100	28.2	15.8	10.8	+12.2
 53	50	34.2	+2.1	11.7	4.9
	100	30.3	9.6	11.5	6.5
 21	50	35.1	+4.8	11.6	5.7
	100	23.5	29.9	9.9	19.5
Эталон	50	21.4	35.1	11.5	6.5
	100	15.3	54.3	9.2	25.2
Горох					
Контроль	–	29.7	–	21.6	–
 22	5	23.2	21.9	16.1	25.3
	10	22.6	23.9	13.9	35.6

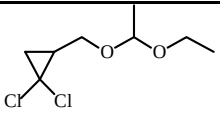
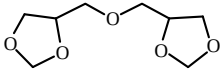
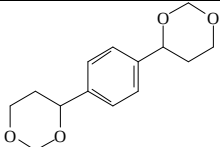
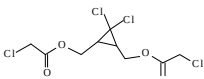
 65	5	24.4	17.8	20.4	5.5
	10	19.2	35.5	15.5	28.2
 29	5	22.5	24.2	17.0	92.1
	10	19.8	33.3	16.5	23.6
 53	5	25.7	13.5	19.7	8.8
	10	23.6	20.5	21.4	0.9
	5	18.9	36.4	17.1	20.8
 21	10	17.5	41.1	16.8	22.2
	5	13.5	54.5	11.0	49.1
Эталон	10	12.0	59.6	9.1	57.9

Таблица 2

Влияние соединений на жизнеспособность клеток

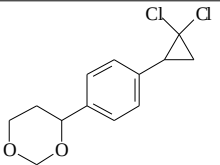
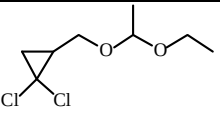
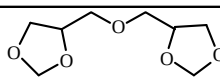
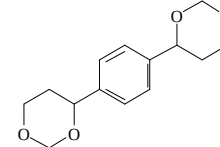
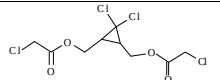
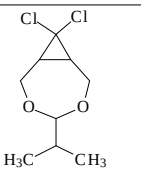
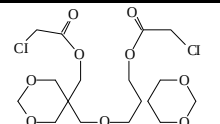
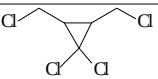
Соединение	Концентрация полумаксимального ингибирования IC ₅₀ , мкМ				
	Нек293	SH-SY5Y	НepG2	MCF-7	A549
 55	57.44	86.25	–	72.71	48.80
 65	>100	>100	>100	>100	>100
 29	>100	>100	–	90.46	27.74
 53	>100	33.21	72.73	81.04	–
 21	>100	51.80	6.45	15.42	72.65
 16	73.01	93.27	49.91	21.06	56.03
 41	18.30	>100	–	–	–
 18	>100	>100	>100	>100	>100

Таблица 3

Влияние впервые синтезированных соединений и препаратов сравнения на показатели агрегации тромбоцитов

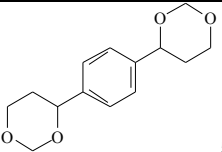
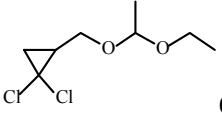
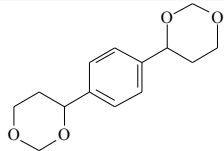
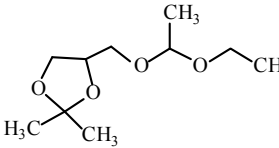
Формула	Латентный период, % к контролю	Максимальная амплитуда, % к контролю	Скорость агрегации, % к контролю	Дезагрегация, % к контролю
 53	+13.6	–9.6	–14.8	0.0
 65	–16.2	–12.5	–10.6	0.0
Контроль – ацетилсалициловая кислота	–2.1	–13.7	–10.5	0.0

Таблица 4

Влияние впервые синтезированных соединений и гепарина натрия на показатели плазменного звена гемостаза

Номер соединения	АПТВ % к контролю	ПВ* % к контролю	Фибриноген % к контролю
 53	7.3	0.0	0.0
 65	11.9	0.0	0.0
Контроль – гепарин натрия	20.3	0.0	0.0

*Протромбиновое время – показатель системы свертывания крови, отражающий время свертывания крови.

Интерес к поиску и изучению новых антикоагуляционных и антиагрегационных соединений объясняется возможностью предотвращения с помощью них многих заболеваний и критических состояний, возникающих в результате нарушения гемостаза. Поэтому близость карбо- и гетероциклических соединений к природным биомолекулам делает их привлекательными объектами для исследования в качестве антиагрегантов ^{31, 32}.

В результате изучения биологической активности ряда синтезированных соединений (табл. 3, 4) были определены соединения-лидеры, проявляющие антикоагуляционную и антиагрегационную активности.

Вещества обладают различной степенью выраженности на плазменный компонент системы гемостаза, проявляющейся изменением показателя внутреннего пути свертывания крови (АПТВ – активное парциальное тромбопластиновое время).

Таким образом, в работе улучшены известные и разработаны новые способы получения различных эфиров, ацеталей и др. на основе базовых соединений-платформ: *гем*-дихлорциклопропанов и 1,3-диоксациклоалканов с различными заместителями. Определена и обоснована эффективность и перспективность применения синтезированных соединений в качестве реагентов, проявляющих широкий спектр биологической активности: гербицидной, антикоагуляционной и др.

Литература

1. Раскильдина Г. З., Борисова Ю. Г., Валиев В. Ф., Михайлова Н. Н., Злотский С. С., Заиков Г. Е., Емелина О. Ю. Замещенные простые эфиры и ацетали, обладающие биологической активностью // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – №17. – С.166-169.
2. Раскильдина Г. З., Султанова Р. М., Злотский С. С. Карбо- и гетероциклические соединения из нефтехимического сырья и их использование в малотоннажной химии // Известия Уфимского научного центра РАН. – 2019. – №3. – С.5-18.
3. Казакова А. Н., Тимофеева С. А., Юмакаева Ю. М., Хайруллина А. Ф., Злотский С. С. Синтез аминов, содержащих циклопропановый и 1,3-диоксолановый фрагменты // Баш. хим. ж. – 2010. – Т.17, №4. – С.19-23.
4. Валиев В. Ф., Раскильдина Г. З., Злотский С. С. Синтез третичных аминов, содержащих *гем*-дихлорциклопропановый и циклоацетальный фрагменты // ЖПХ. – 2016. – Т.89, №5. – С.619-623.
5. Валиев В. Ф., Раскильдина Г. З., Мудрик Т. П., Богомазова А. А., Злотский С. С. Синтез полифункциональных vicинальных гликолей // Баш. хим. ж. – 2014. – Т.21, №3. – С.25-27.
6. Раскильдина Г. З., Кузьмина У. Ш., Джумаев Ш. Ш., Борисова Ю. Г., Ишметова Д. В., Вахитова Ю. В., Злотский С. С. Синтез и цитотоксические свойства некоторых циклических ацеталей диолов и их дихлорциклопропановых производных // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2021. – №3. – С.475-478.
7. Сахабутдинова Г. Н., Раскильдина Г. З., Чанышев Р. Р., Злотский С. С. Синтез производных *гем*-дихлорциклопропанов, содержащих 1,3-диоксолановые фрагменты // Баш. хим. ж. – 2020. – Т.27, №1. – С.22-26.
8. Раскильдина Г. З., Борисова Ю. Г., Джумаев Ш. Ш., Злотский С. С. Синтез циклических производных карбонильных соединений фуранового ряда // ЖОХ. – 2019. – Т.89, №12. – С.1816-1819.
9. Раскильдина Г. З., Яковенко Е. А., Мрясова Л. М., Злотский С. С. Синтез и гербицидная активность эфиров и амидов арилоксиуксусных кислот, содержащих циклоацетальный фрагмент // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2019. – Т.62, №1. – С.91-97.
10. Джумаев Ш. Ш., Борисова Ю. Г., Шавшуклова С. Ю., Раскильдина Г. З. Синтез сложных эфиров на основе ацеталей глицерина и формальдегида триола // Баш. хим. ж. – 2019. – Т.26, №2. – С.25-29.
11. Mohammed H. K., Al-Bakrib Amal, Saadeha H., Al-Hiari Yusuf M. Preparation and antimicrobial screening of novel 2,2-dichlorocyclopropane-cis-dicarbamates and comparison to their alkane and cis-alkene analogs // Jordan Journal of Chemistry. – 2012. – V.7, №3. – Pp.239-252.
12. Dzhumaev Sh. Sh., Borisova Yu. G., Raskildina G. Z., Zlotskii S. S. Synthesis and reactions of cis-2,3-disubstitutedgem-dichlorocyclopropane // Chemistry and Technology of Organic Substances. – 2020. – V.3, №15. – Pp.4-11.
13. Раскильдина Г.З., Валиев В.Ф., Султанова Р.М., Злотский С.С. Селективная функционализация первичной гидроксильной группы в триолах // ЖПХ. – 2015. – V.88, №10. – Pp.1414-1419.

References

1. Raskildina G.Z., Borisova Yu.G., Valiev V.F., Mikhailova N.N., Zlotskii S.S., Zaikov G.E., Emelin O.Yu. *Zameshchennnye prostye efiry i atsetali, obladayushchie biologicheskoy aktivnost'yu* [Substituted ethers and acetals with biological activity]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan technological university], 2014, no.17, pp.166-169.
2. Raskildina G.Z., Sultanova R.M., Zlotsky S.S. *Karbo- i geterociklicheskie soedineniya iz neftekhimicheskogo syr'ya i ih ispol'zovanie v malotonnazhnoy khimii* [Carbo- and heterocyclic platform compounds from petrochemical raw materials and their use in low-tonnage chemistry]. *Izvestiya Ufimskogo nauchnogo centra Rossiyskoy Akademii nauk* [Proceedings of the Ufa Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2019, no.3, pp.5-18.
3. Kazakova A.N., Timofeeva S.A., Yumakaeva Yu.M., Khairullina A.F., Zlotsky S.S. *Sintez aminov, soderzhashchikh tsiklopropanovyy i 1,3-dioksolanovyy fragmenty* [The synthesis of amines with containing of cyclopropane and 1,3-dioxolane fragments] *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2010, vol.17, no.4, pp.19-23.
4. Valiev V.F., Raskildina G.Z., Zlotsky S.S. [Synthesis of tertiary amines containing *gem*-dichlorocyclopropane and cycloacetal fragments], *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2016, vol.89, no.5, pp.753-757.
5. Valiev V.F., Raskildina G.Z., Mudrik T.P., Bogomazova A.A., Zlotsky S.S. *Sintez polifunktsional'nykh vitsinal'nykh glykoley* [Synthesis of polyfunctional vicinal glycols]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2014, vol.21, no.3, pp.25-27.
6. Raskildina G.Z., Kuzmina U.Sh., Dzhumaev Sh.Sh., Borisova Yu.G., Ishmetova D.V., Vakhitova Yu.V., Zlotsky S.S. [Synthesis and cytotoxic properties of some cyclic diol acetals and their dichlorocyclopropane derivatives]. *Russian Chemical Bulletin*, 2021, vol.70, no.3, pp. 475-478.
7. Sakhabutdinova G.N., Raskildina G.Z., Chanyshv R.R., Zlotsky S.S. *Sintez proizvodnykh gem-dihlorotsiklopropanov, soderzhashchikh 1,3-dioksolanovye fragmenty* [Synthesis of gem-dichlorocyclopropane derivatives containing 1,3-dioxolane fragments]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2020, vol.27, no.1, pp.22-26.
8. Raskildina G.Z., Borisova Y.G., Dzhumaev S.S., Zlotsky S.S. [Synthesis of cyclic derivatives of carbonyl compounds of furan series]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2019, vol.89, no.12, pp.2341-2344.
9. Raskildina G.Z., Yakovenko E.A., Mryasova L.M., Zlotsky S.S. *Sintez i gerbitsidnaya aktivnost' efirov i amidov ariloksiuksusnykh kislot, soderzhashchikh tsikloacetal'nyy fragment* [Synthesis and herbicidal activity of esters and amides of aryloxyacetic acids containing a cycloacetal fragment]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya* [ChemChemTech], 2019, vol.62. no.1, pp.91-97.
10. Dzhumaev Sh.Sh., Borisova Yu.G., Shavshukova S.Yu., Raskildina G.Z. *Sintez slozhnykh efirov na osnove atsetaley glitserina i formaley etriola* [Synthesis of esters based on acetals of glycerol and formals of etriol]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2019, vol.26, no. 2, pp. 25-29.

14. Сахабутдинова Г. Н., Яковенко Е. А., Раскильдина Г. З., Злотский С. С. Синтез и каталитическая активность четвертичных аммонийных солей, содержащих *гем*-дихлорциклопропановый и 1,3-диоксолановый фрагменты // ЖПХ.– 2020.– Т.93, №7.– С.952-957.
15. Раскильдина Г. З., Джумаев Ш. Ш., Борисова Ю. Г., Спирихин Л. В., Злотский С. С. Синтез и реакции формалей полиолов // ЖОХ.– 2020.– Т.90, №1.– С.3-9.
16. Степанова Л. Б., Нафикова Р. Ф., Дебердеев Т. Р. Способ получения жидких кальций-цинковых стабилизирующих систем для переработки ПВХ // Вестник Казанского технологического университета.– 2013.– Т.16, №9.– С.101.
17. Тонконогов Б. П., Багдасаров Л. Н., Попова К. А., Агабеков С. С. Исследование влияния структуры сложнэфирных основ на термоокислительную стабильность масел // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология.– 2018.– Т.61, №2.– С.73.
18. Раскильдина Г. З., Борисова Ю. Г., Спирихин Л. В., Злотский С. С. Синтез *гем*-дихлорциклопропановых и 1,3-диоксановых производных из дивинилбензола // Известия Академии наук. Серия химическая.– 2019.– №11.– С.2092-2097.
19. Раскильдина Г. З., Борисова Ю. Г., Яныбин В. М., Злотский С. С. Дихлоркарбенирование сопряженных диеновых углеводородов // Нефтехимия.– 2017.– Т.57, №2.– С.220-225.
20. Сахабутдинова Г. Н., Раскильдина Г. З., Злотский С. С. Синтез ацеталей 2,3-дифенилакролеина // ЖОХ.– 2020.– Т.90, №9.– С.1456-1459.
21. Джумаев Ш. Ш., Борисова Ю. Г., Раскильдина Г. З., Кузьмина У. Ш., Даминев Р. Р., Злотский С. С. Синтез простых эфиров, содержащих 1,3-диоксолановый и *гем*-дихлорциклопропановый фрагменты // Тонкие химические технологии.– 2021.– Т.15, №6.– С.45-55.
22. Мусин А. И., Борисова Ю. Г., Раскильдина Г. З., Рабаев Р. У., Даминев Р. Р., Злотский С. С. Синтез и реакции алкенил-*гем*-дихлорциклопропанов на основе пиперилена // Тонкие химические технологии.– 2020.– Т.15, №5.– С.16-25.
23. Oparina L.A., Vysotskaya O. V., Stepanov A. V., Gusarova N. K., Trofimov B. A. Chemo- and regioselective reaction of vinyl furfuryl ethers with alcohols // Russian Journal of Organic Chemistry.– 2012.– V.48, №9.– Pp.1162-1167.
24. Chaffey D. R., Davies T. E., Taylor S. H., Graham A. E. Etherification reactions of furfuryl alcohol in the presence of orthoesters and ketals: application to the synthesis of furfuryl ether biofuels // ACS Sustainable Chemistry & Engineering.– 2018.– V.6, №4.– Pp.4996-5002.
25. Борисова Ю. Г., Джумаев Ш. Ш., Исламутдинова А. А., Валитова Э. Г., Мудрик Т. П. Получение линейных ацеталей карбо- и гетероциклических спиртов // Баш. хим. ж.– 2022.– Т.29, №1.– С.11-15.
26. Musin A. I., Borisova Yu. G., Raskil'dina G. Z., Daminev R. R., Rabaev R. U., Zlotskii S. S. Synthesis of alkyl-*gem*-dichlorocyclopropanes based on isoamylene fraction // Fine Chem. Technol.– 2020.– V.15, №6.– Pp.9-15.
27. Borisova Y. G., Yakupov N. V., Raskildina G. Z., Zlotskii S. S., Musin A. I., Daminev R.R. PD/C-
11. Mohammed H.K., Al-Bakrib Amal, Saadeha H., Al-Hiari Yusuf M. [Preparation and antimicrobial screening of novel 2,2-dichlorocyclopropane-cis-dicarbamates and comparison to their alkane and cis-alkene analogs]. *Jordan Journal of Chemistry*, 2012, vol.7, no.3, pp.239-252.
12. Dzhumaev Sh.Sh, Borisova Yu.G., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S. [Synthesis and reactions of *cis*-2,3-disubstitutedgem-dichlorocyclopropane]. *Chemistry and technology of organic substances*, 2020, no.15, pp. 4-11.
13. Raskil'dina G.Z., Valiev V.F., Sultanova R.M., Zlotsky S.S. [Selective functionalization of the primary hydroxy group in triols]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015, vol.88, pp.1599-1604.
14. Sakhabutdinova G.N., Yakovenko E.A., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S. [Synthesis and catalytic activity of quaternary ammonium salts containing *gem*-dichlorocyclopropane and 1,3-dioxolane fragments]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2020. vol.93, no.7, pp.967-972.
15. Raskil'dina G.Z., Dzhumaev S.S., Borisova Y.G., Zlotsky S.S., Spirikhin L.V. [Synthesis and some reactions of polyols formals]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2020, vol.90, no.1, pp.1-6.
16. Stepanova L.B., Nafikova R.F., Deberdeev T.R. *Sposob polucheniya zhidkikh kal'tsiy-tsinkovykh stabiliziruyushchikh sistem dlya pererabotki PVKh* [A method for obtaining liquid calcium-zinc stabilizing systems for PVH processing]. *Vestnik Kazanskogo technologicheskogo Universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2013, vol.16. no.9. p.101.
17. Tonkonogov B.P. , Bagdasarov L.N., Popova K.A., Agabekov S.S. *Issledovanie vliyaniya struktury slozhnoefirnykh osnov na termookislitel'nyuyu stabil'nost' masel* [Investigation of the influence of the structure of ester bases on the thermal-oxidative stability of oils]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya* [ChemChemTech], 2018, vol.61, no.2, p.73.
18. Raskil'dina G.Z., Borisova Y.G., Zlotskii S.S., Spirikhin L.V. [Synthesis of *gem*-dichlorocyclopropane and 1,3-dioxane derivatives from divinylbenzene]. *Russian Chemical Bulletin*, 2019, vol.68, no.11, pp.2092-2097.
19. Raskil'dina G.Z., Borisova Y.G., Zlotskii S.S., Yanybin V.M. [Dichlorocarbenation of conjugated diene hydrocarbons]. *Petroleum Chemistry*, 2017, vol. 57, pp. 278-283.
20. Sakhabutdinova G.N., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S. [Synthesis of 2,3-diphenylacrolein acetals]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2020, vol.90, no.9, pp.1750-1752.
21. Dzhumaev S.S., Borisova Yu.G., Raskil'dina G.Z., Kuzmina U.S., Daminev R.R., Zlotskii S.S. [Synthesis of ethers containing 1,3-dioxolane and *gem*-dichlorocyclopropane fragments]. *Fine Chemical Technologies*, 2021, vol.16, no.2, pp.156-166.
22. Musin A.I., Borisova Yu.G., Raskil'dina G.Z., Rabaev R.U., Daminev R.R., Zlotskii S.S. [Synthesis and reactions of alkenyl-*gem*-dichlorocyclopropanes obtained from piperylene]. *Fine Chemical Technologies*, 2020, vol.15, no.5, pp.16-25.
23. Oparina L.A., Vysotskaya O.V., Stepanov A.V., Gusarova N.K., Trofimov B.A. [Chemo- and regioselective reaction of vinyl furfuryl ethers with alcohols]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2012, vol.48, no.9, pp.1162-1167.

- Catalyzed hydrogenation of substituted 5-acyl-1,3-dioxanes // *Russian Journal of General Chemistry*.- 2021.- V.91, №9.- Pp.1619-1622.
28. Musin A. I., Borisova Yu. G., Raskil'dina G. Z., Daminev R. R., Davletshin A.R., Zlotskii S.S. Heterogeneous catalytic reduction of substituted 5-acyl-1,3-dioxanes // *Fine Chem. Technol.*- 2022.- V.17, №3.- Pp.201-209.
 29. Яковенко Е. А., Баймурзина Ю. Л., Раскильдина Г. З., Злотский С. С. Синтез, гербицидная и антиокислительная активность ряда гетеро- и карбоциклических производных монохлоруксусной кислоты / *ЖПХ*.- 2020.- Т.93, №5.- С.705-713.
 30. Kuz'mina, U. S., Raskil'dina, G. Z., Ishmetova, D. V. Cytotoxic activity against SH-SY5Y neuroblastoma cells of heterocyclic compounds containing gem-dichlorocyclopropane and/or 1,3-dioxacycloalkane fragments // *Pharm Chem J.*- 2022.- №55.- Pp.1293-1298.
 31. Melnikov A. S., Meshcheryakova S. A., Abzalilov T. A., Nurlanova S. N. Anticoagulant activity of hydrazone derivatives of 6-methyluracil, including a four-membered sulfur-containing cycle, with different degrees of oxidation of the sulfur atom // *Medicopharmaceutical journal «Pulse»*.- 2021.- V.23.- Pp.60-66.
 32. Raskil'dina G. Z., Borisova Yu. G., Nurlanova S. N., Bashirov I. I., Fahretdinova A. K., Purygin P. P., Zlotsky S. S., Zarubin Yu. P. Anticoagulation and antiaggregation activities of a number of substituted gem-dichlorocyclopropanes and 1,3-dioxacycloalkanes // *Butlerov Communications*.- 2022.- V.70, №5.- Pp.86-91.
 24. Chaffey D.R., Davies T.E., Taylor S.H., Graham A.E. [Etherification reactions of furfuryl alcohol in the presence of orthoesters and ketals: application to the synthesis of furfuryl ether biofuels]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, vol.6, no.4, pp.4996-5002.
 25. Borisova Yu.G., Dzhumaev Sh.Sh., Islamutdinova A.A., Valitova E.G., Mudrik T.P. *Poluchenie lineynykh atsetaley karbo- i geterociklicheskih spirtov* [Preparation of linear acetals of carbo- and heterocyclic alcohols]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2022, vol.29, no.1, pp.11-15.
 26. Musin A.I., Borisova Yu.G., Raskil'dina G.Z., Daminev R.R., Rabaev R.U., Zlotskii S.S. [Synthesis of alkyl-gem-dichlorocyclopropanes based on isoamylene fraction]. *Fine Chem. Technol*, 2020, vol.15, no.6, pp.9-15.
 27. Borisova Y.G., Yakupov N.V., Raskildina G.Z., Zlotskii S.S., Musin A.I., Daminev R.R. PD/C- [Catalyzed hydrogenation of substituted 5-acyl-1,3-dioxanes]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2021, vol.91, no.9, pp.1619-1622.
 28. Musin A.I., Borisova Yu.G., Raskil'dina G.Z., Daminev R.R., Davletshin A.R., Zlotskii S.S. [Heterogeneous catalytic reduction of substituted 5-acyl-1,3-dioxanes]. *Fine Chem. Technol*, 2022, vol.17, no.3, pp.201-209.
 29. Yakovenko E.A., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S., Baimurzina Y.L. [Synthesis and herbicidal and antioxidant activity of a series of hetero- and carbocyclic derivatives of monochloroacetic acid]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2020, vol.93, no.5, pp.712-720.
 30. Kuz'mina, U.S., Raskil'dina, G.Z., Ishmetova, D.V. [Cytotoxic activity against SH-SY5Y neuroblastoma cells of heterocyclic compounds containing gem-dichlorocyclopropane and/or 1,3-dioxacycloalkane fragments]. *Pharm Chem J.*, 2022, no.55, pp.1293-1298.
 31. Melnikov A.S., Meshcheryakova S.A., Abzalilov T.A., Nurlanova S.N. [Anticoagulant activity of hydrazone derivatives of 6-methyluracil, including a four-membered sulfur-containing cycle, with different degrees of oxidation of the sulfur atom]. *Medicopharmaceutical journal «Pulse»*, 2021, vol.23, pp.60-66.
 32. Raskil'dina G.Z., Borisova Yu.G., Nurlanova S.N., Bashirov I.I., Fahretdinova A.K., Purygin P.P., Zlotsky S.S., Zarubin Yu.P. [Anticoagulation and antiaggregation activities of a number of substituted gem-dichlorocyclopropanes and 1,3-dioxacycloalkanes]. *Butlerov Communications*, 2022, vol.70, no.5, pp.86-91.

Ф. Х. Алиева (д.х.н., доц., зав. лаб.), Р. П. Джафаров (к.т.н., в.н.с.),
Г. Ф. Мамедова (к.х.н., в.н.с.), К. О. Ибрафилова (н.с.)

ОПТИМИЗАЦИЯ ВЯЗКОСТНО-ТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

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

F. Kh. Alieva, R. P. Jafarov, G. F. Mammadova, K. O. Israfilova

OPTIMIZATION OF VISCOSITY AND TEMPERATURE PROPERTIES OF COMPOSITIONS BASED ON DICARBOXYLIC ACID ESTERS

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

Приготовлены смазочные композиции различной концентрации на основе синтезированных диэфиров янтарной и адипиновой кислот с минеральным маслом Т-46. Измерена кинематическая вязкость полученных композиций при температурах 40 и 100 °С. Методом планирования эксперимента определены количественные соотношения, отражающие влияние основных технологических факторов, к числу которых относится соотношение эфиров дикарбоновых кислот (X_1 , моль/моль) и концентрация композиции (X_2 , %), на показатели процесса. Проведена математическая и статистическая обработка экспериментальных данных. Найдены оптимальные значения входных переменных, при которых достигаются максимальные значения выходных параметров.

Ключевые слова: дисперсия; диэфир; индекс вязкости; композиция; математическая модель; оптимизация; регрессия.

Lubricating compositions of various concentrations based on synthesized diesters of succinic and adipic acids with T-46 mineral oil have been prepared. The kinematic viscosity of the resulting compositions was measured at temperatures of 40 and 100 °C. By the method of planning the experiment, quantitative ratios were determined, reflecting the influence of the main technological factors, which include the ratio of dicarboxylic acid esters (X_1 , mol/mol) and the concentration of the composition (X_2 , %), on the process indicators. Mathematical and statistical processing of experimental data has been carried out. The optimal values of the input variables are found, at which the maximum values of the output parameters are achieved.

Key words: composition; diester; dispersion; mathematical model; optimization; regression; viscosity index.

В наши дни второй по величине сегмент синтетического рынка составляют продукты на основе диэфиров и сложных эфиров полиолов. Наличие эфирной группы оказывает влияние на такие их свойства, как термическая стабильность, гидrolитическая стабильность, растворимость, смазывающая способность и биоразлагаемость¹.

Эфиры таких дикарбоновых кислот, как янтарная, адипиновая, малеиновая и себациновая, находят применение в качестве смазок, растворителей и пластификаторов². Масла, полученные из сложных эфиров дикарбоновых кислот, характе-

ризуются низкой температурой замерзания, хорошей термоокислительной стабильностью, низкой летучестью при высоких температурах и хорошими смазывающими свойствами. Использование сложных эфиров карбоновых кислот в качестве компонентов синтетических смазочных масел улучшает их свойства и продлевает эксплуатационный срок двигателей³.

В настоящей работе на основе статистической обработки экспериментальных данных осуществлена оптимизация вязкостно-температурных характеристик композиций сложных эфиров дикарбоновых кислот с минеральным маслом Т-46.

Дата поступления 14.01.23

Материалы и методы

Объектом исследования служили симметричный и несимметричный эфиры янтарной и адипиновой кислот, минеральное масло Т-46.

В наших предыдущих работах ^{4, 5} описаны методы синтеза октилового и гептил-октилового диэфиров янтарной и адипиновой кислот соответственно. Решена задача оптимизации процесса получения полусинтетических масляных композиций на основе синтезированных сложных эфиров дикарбоновых кислот с минеральным маслом Т-46.

Для установления количественных соотношений, отражающих влияние основных факторов технологического режима, к числу которых относится соотношение эфира янтарной и адипиновой кислот (X_1 , моль/моль) и концентрация композиции (X_2 , %) на показатели процесса (Y_1 – показатель вязкости при 40 °С, Y_2 – показатель вязкости при 100 °С, Y_3 – индекс вязкости), был использован метод активного планирования эксперимента с последующей математико-статистической обработкой экспериментальных данных.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены матрица планирования и результаты экспериментов по измерению кинематической вязкости для композиций на основе диоктилового эфира янтарной и гептил-октилового диэфира адипиновой кислоты с минеральным маслом Т-46 (символы «+», «-», «0» – кодированные значения верхнего, нижнего и базового уровней).

Предварительно были выбраны пределы изменений входных переменных:

$$1:0.5 \leq X_1 \leq 1:3 \text{ моль/моль}; 5 \leq X_2 \leq 20 \text{ \%}.$$

Математическое выражение зависимости параметра оптимизации от входных независимых переменных представлено в виде регрессионного уравнения

$$Y_k = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{i \neq j}^n a_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^n a_{ii} X_i^2, \quad (1)$$

Матрица планирования и результаты эксперимента

№ опыта	Входные переменные			Рабочая матрица		Выходные параметры		
	X_1	X_2	$X_1 \cdot X_2$	X_1	X_2	Y_1	Y_2	Y_3
1	+	+	+	3	20	29.3	5.51	127
2	-	+	-	0.5	20	29.2	5.2	108
3	+	-	-	3	5	54.08	7.56	102
4	-	-	+	0.5	5	61.7	7.21	66
5	-	0	0	0.5	12.5	39.28	5.51	63
6	+	0	0	3	12.5	40.44	5.59	62
7	0	-	0	1.75	5	56.88	6.9	67
8	0	+	0	1.75	20	30.21	5.17	99
9	0	0	0	1.75	12.5	41.23	5.89	78

где Y_k – параметр оптимизации;
 X_i, X_j – кодированные обозначения факторов модели;
 n – число факторов;
 a_0 – свободный член в уравнении регрессии;
 a_i, a_{ij} – коэффициенты соответственного линейного эффекта и парного взаимодействия факторов;
 k – число выходных параметров ($k = 3$).

Для определения коэффициентов уравнения (1) была использована программа *S-plus professional* ⁶, разработанная компанией *Mathworks* для автоматизированной математической обработки экспериментально полученных данных, т.е. статистического анализа данных расчета коэффициентов регрессии.

Обработкой экспериментальных данных определены значения коэффициентов уравнения (1) (табл. 2).

Таблица 2

Численные значения коэффициентов уравнения регрессии

Y_k	a_0	a_1	a_2	a_{12}	a_{11}	a_{22}
Y_1	41.44	-1.056	-13.99	1.925	-1.07	2.62
Y_2	13.33	0.123	-5.79	-0.01	-5.68	-5.185
Y_3	165.1	9	11	-4.25	-76.36	-42.16

По значениям линейных коэффициентов можно судить о степени влияния отдельных факторов на критерий оптимизации.

Оценку значимости коэффициентов определяли при помощи критерия Стьюдента

$$t = \frac{a_{ik}}{S_k} \geq t_T, \quad (2)$$

где t_T – табличное значение критерия Стьюдента;
 S_k – дисперсия ошибки коэффициента регрессии, определяемая по формуле:

$$S_k = \sqrt{\frac{S_{k \text{ в о с п р}}^2}{N}}, \quad (3)$$

где N – количество опытов в матрице;

Таблица 1

$S_{k\text{воспр}}^2$ – дисперсия воспроизводимости, определяемая по формуле:

$$S_{k\text{воспр}}^2 = \frac{1}{m-1} \sum_1^m (Y_j^{cp} - Y_j^T)^2, \quad (4)$$

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

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

Зная средние значения выходных параметров в центре плана $Y_{1cp} = 41.23$, $Y_{2cp} = 5.89$, $Y_{3cp} = 78$ и подставляя их в формулу (4), определили значения дисперсий воспроизводимости: $= 0.063$; $= 0.027$; $= 2.62$. Подставляя числовые значения дисперсий воспроизводимости в формулу (3) определили: $S_1 = 0.15$; $S_2 = 0.03$; $S_3 = 0.92$.

Зная значения S_1 , S_2 , S_3 и подставляя их в формулу (2), определили расчетные значения критерия Стьюдента t для каждого коэффициента.

Расчеты показали, что все коэффициенты уравнения Y_1 значимые, коэффициенты уравнения Y_2 при X_1 и X_{12} незначимые, а в уравнении Y_3 все коэффициенты значимые. С учетом этого уравнения регрессии принимают вид:

$$Y_1 = 41.44 - 1.056X_1 - 13.99X_2 + 1.925X_1X_2 - 1.07X_1^2 + 2.62X_2^2; \quad (5)$$

$$Y_2 = 13.33 - 5.79X_2 - 5.68X_1^2 - 5.185X_2^2; \quad (6)$$

$$Y_3 = 165.1 + 9X_1 + 11X_2 - 4.25X_1X_2 - 76.36X_1^2 - 42.16X_2^2. \quad (7)$$

Гипотезу об адекватности модели (5)–(7) проверяли по критерию Фишера⁷:

$$F_{kp} = \frac{S_{k\text{ост}}^2}{S_{k\text{воспр}}^2} \leq F_{\text{табл}}, \quad (8)$$

где $S_{k\text{ост}}^2$ – остаточная дисперсия, определяемая по формуле:

$$S_{k\text{ост}}^2 = \sum_l^N \frac{(Y_j^p - Y_j^3)^2}{N-l}, \quad (9)$$

где l – число значимых коэффициентов в уравнении регрессии;

Y_j^p , Y_j^3 – расчетные и экспериментальные

значения функции отклика в j -м опыте;

N – количество опытов в матрице.

Подставляя численные значения в уравнения (9) и (8), получили:

$$S_{1\text{ост}}^2 = 1.8; S_{2\text{ост}}^2 = 0.2; S_{3\text{ост}}^2 = 14.3;$$

$$F_{1p} = 16.1; F_{2p} = 6.3; F_{3p} = 15.5$$

Сравнивая значения критерия F_{kp} с табличными при выбранной доверительной вероятности 95% и числах степеней свободы $f_1 = 3$ и $f_2 = 2$, а также $f_1 = 4$ и $f_2 = 2$, видим, что расчетные значения $F_{расч}$ меньше табличного $F_{табл} = 17.1$ и $F_{табл} = 16.5$ соответственно. Это свидетельствует о том, что уравнения (5)–(7) адекватно описывают поверхность отклика. Следовательно, они могут служить статистической моделью закономерностей изменения параметров процесса и их можно использовать при решении задачи оптимизации.

Используя формулы перехода от нормированных переменных X_i к натуральным Z_i путем преобразования получили уравнения в следующем виде:

$$Y_1 = 75.9 - 1.01Z_1 - 3.39Z_2 + 0.205Z_2 - 0.69Z_1^2 + 0.047Z_2^2 \quad (10)$$

$$Y_2 = 6.03 - 0.156Z_1 + 0.158Z_2 - 0.013Z_1^2 - 0.009Z_2^2 \quad (11)$$

$$Y_3 = 121.65 + 0.79Z_1 - 9.24Z_2 - 0.453Z_1Z_2 + 3.45Z_1^2 + 0.46Z_2^2 \quad (12)$$

Задачу оптимизации решали на основе математической модели (10)–(12). Для определения оптимальных значений входных переменных в качестве критерия оптимизации было выбрано максимальное значение индекса вязкости, которое при значениях $Z_1 = 3$ и $Z_2 = 20$ составляет 127⁸. При увеличении значения Z_1 и Z_2 до 3.5 и 21 соответственно получается индекс вязкости $Y_3 = 142$. При значениях $Z_1 = 3.5$ и $Z_2 = 21$ значения $Y_1 = 27.8$, а $Y_2 = 4.65$. Для решения задачи оптимизации использовали программу *Matlab-6.5*⁹.

Литература

1. Мамедъяров М.А., Алиева Ф.Х., Гурбанов Г.Н. Синтетические смазочные масла (структура и свойства). – М.: Научный мир, 2017. – 336 с.
2. Gryglewicz S., Oko F.A. Dicarboxylic acid esters as components of modern synthetic oils // *Industrial Lubrication and Tribology*. – 2005. – V.57, №3. – Pp.128-132.
3. Arukali Sammaiah, Korlipara V. Padmaja, Rachapudi B.N. Prasad. Synthesis and physical properties of novel estolides from dicarboxylic acids and methyl ricinoleate // *European Journal of Lipid Science and Technology*. – 2016. – Pp.488-493.
4. Мамедъяров М.А., Велиева Ф.М., Алиева Ф.Х., Исрафилова К.О. Исследование корреляционной зависимости реакции этерификации янтарной кислоты методом компьютерного моделирования // *Технологии нефти и газа*. – 2020. – №2. – С.16-20.
5. Мамедъяров М.А., Алиева Ф.Х., Ахмедбекова С.Ф., Исрафилова К.О. Изучение процесса синтеза несимметричного гептилоктилового эфира адипиновой кислоты методом ИК-спектроскопии // *Азербайджанское нефтяное хозяйство*. – 2022. – №6-7. – С.57-61.
6. S-plus 2000. Professional Release. Math Soft Inc. USA. 2000.
7. Бондарь А.Г. Математическое моделирование в химической технологии. – Киев: Вища школа, 1973. – 280 с.
8. Васильев Ф.П. Численные методы решения экстремальных задач. – М.: Наука, 1988. – 552 с.
9. Matlab-6.5. The Math Works. Inc. All Rights Reserved / USA, 2000.

References

1. Mamed'yarov M.A., Aliyeva F.KH., Gurbanov G.N. *Sinteticheskiye smazochnyye masla (struktura i svoystvo)* [Synthetic lubricating oils (structure and properties)]. Moscow, Nauchnyi mir Publ., 2017, 336 c.
2. Gryglewicz S., Oko F.A. [Dicarboxylic acid esters as components of modern synthetic oils]. *Industrial Lubrication and Tribology*, 2005, vol.57, no.3, pp.128-132.
3. Arukali Sammaiah, Korlipara V. Padmaja, Rachapudi B.N. Prasad. [Synthesis and physical properties of novel estolides from dicarboxylic acids and methyl ricinoleate]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2016, pp.488-493.
4. Mamed'yarov M.A., Veliyeva F.M., Aliyeva F.KH., Israfilova K.O. *Issledovaniye korrelyatsionnoy zavisimosti reaktsii eterifikatsii yantarnoy kisloty metodom komp'yuternogo modelirovaniya* [Study of the correlation dependence of the esterification reaction of succinic acid by computer simulation]. *Tekhnologii nefti i gaza* [Oil and gas technologies], 2020, no.2, pp.16-20.
5. Mamed'yarov M.A., Aliyeva F.KH., Akhmedbekova S.F., Israfilova K.O. *Izucheniye protsessa sinteza nesimmetrichnogo geptiloktilovogo efira adipinovoy kisloty metodom IK-spektroskopii* [Study of the process of synthesis of unsymmetrical heptyloctyl ester of adipic acid by IR spectroscopy]. *Azerbaydzhanskoye neftyanoye khozyaystvo* [Azerbaijan Oil Industry], 2022, no.6-7, pp.57-61.
6. S-plus 2000. Professional Release. Math Soft Inc. USA. 2000.
7. Bondar' A.G. *Matematicheskoye modelirovaniye v khimicheskoy tekhnologii* [Mathematical modeling in chemical technology]. Kiyev, Vishcha shkola Publ., 1973, 280 c.
8. Vasil'yev F.P. *Chislennyye metody resheniya ekstremal'nykh zadach* [Numerical methods for solving extremal problems]. Moscow, Nauka Publ., 1988, 552 p.
9. Matlab-6.5. The Math Works. Inc. All Rights Reserved / USA, 2000.

Р. Ф. Хамадалиев (асп.), Т. Р. Просочкина (д.х.н., проф., зав. каф.),
К. Г. Кичатов (к.х.н., доц.), Г. М. Хамадалиева (асс.)

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИУРЕТАН-ПОЛИИЗОЦИАНУРАТНЫХ КОМПОЗИТОВ

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

R. F. Khamadaliev, T. R. Prosochkina, K. G. Kichatov, G. M. Khamadalieva

IMPROVEMENT OF THE PROCESS OF OBTAINING POLYURETHANE-POLYISOCYANURATE COMPOSITES

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

Полимерная основа для получения полиуретановых композитов синтезируется по реакции взаимодействия полиольных и изоцианатных компонентов. В большинстве случаев реакция изоцианатов с остаточной водой, содержащейся в полиолах, приводит к вспениванию полимера за счет выделения углекислого газа, что негативно влияет на характеристики полиуретанового композиционного материала. Для предотвращения этого явления с целью получения качественного монолитного материала предлагается проведение процесса двухстадийной осушки полиольных компонентов.

Ключевые слова: изоцианат; молекулярное сито; полиуретан; полиизоцианурат; полиолы; простые полиэфир; диэтиленгликоль.

Полиуретаны и композиты на их основе применяются для изготовления самых разнообразных изделий: уплотнений, эластичных форм для изготовления декоративных камней, защитных покрытий, лакокрасочных изделий, клеев, герметиков, изоляторов, красок, лаков, имплантатов и прочих изделий^{1–3}. Практическое применение обусловлено возможностью получения вспененных и стандартных полиуретанов, характеризующихся разнообразием свойств. Полиуретаны классифицируют как материалы с повышенной жесткостью, жесткие, мягкие, супермягкие, высокоэластичные, термопластичные, вязко-эластичные и специальные⁴.

По данным АЦ ТЭК Минэнерго России⁵, производство и потребление полиуретанов в нашей стране за 2015–2019 гг. показало стабильный

The polymer base for polyurethane composites is often synthesized during the reaction of polyol and isocyanate components. When isocyanates interact with water the released carbon dioxide promotes foaming, which negatively affects the characteristics of the final composite material made of polyurethane. In most cases interaction of isocyanates with residual water contained in polyols leads to foaming of polymer due to carbon dioxide release. This negatively affects characteristics of polyurethane composite material. To prevent this effect in order to obtain a high-quality monolithic polyurethane material, a two-stage drying process of polyol components is proposed.

Key words: diethylene glycol; isocyanate; molecular sieve; polyurethane; polyisocyanurate; polyesters; polyols.

рост: объем производства увеличился на 13.8% с 335 тыс. т. до 381 тыс. т., а спрос – на 13.2% с 408 тыс. т. до 462 тыс. т. Более 65% всех полиуретанов в РФ потребляют три основные отрасли: машиностроение (23%), производство мебели (24%) и строительная индустрия (19%).

В настоящее время более 90% рынка полиуретанов принадлежит пяти «системным домам»: BASF, Bayer, Dow Chemicals, Hushman и Wanhua Chemical с суммарной мощностью выше 11 млн т/г.⁶

Основными сырьевыми компонентами для получения полиуретанов являются изоцианаты и полиолы. Крупнейшие производители сырья и объемы поставок в Россию представлены в табл. 1.

Известно, что взаимодействие изоцианатов с водой во многих случаях сопровождается вспениванием реакционной смеси из-за выделения углекислого газа как одного из побочных продуктов

Дата поступления 10.02.23

Основные данные по компаниям, производящим сырьевые компоненты для российского рынка полиуретанов

Название компаний	Страна	Объем производства, тыс. т.	Поставщик полиолов	Поставщик изоцианатов
ДауИзолан	Совместное США-Россия	~140	Dow Chemicals (США)	Dow Chemicals (США)
Covestra	Германия	12	Собственное производство	Собственное производство
BASF	Германия	18	Собственное производство	Собственное производство
Wanhua Chemical	Китай	48	Собственное производство	Собственное производство
ХимТраст	Россия	4.6	Производства сложных полиэфиров	Wanhua Chemical
БлокФорм	Россия	1.2	Собственное производство Сложных полиэфиров	Wanhua Chemical

реакции. Это приводит к ухудшению эксплуатационных характеристик получаемого полимера и композиционных материалов на его основе.

По общепринятой классификации полиуретановые системы разделены на следующие типы: однокомпонентные (форполимеры – модифицированные изоцианатом полиолы, в которых к концевым гидроксильным группам полиолов присоединены молекулы изоцианата) и двухкомпонентные (полиольный компонент А, включающий смесь простых и сложных полиэфиров и катализаторов, и изоцианатный компонент Б смешиваются перед непосредственным получением полиуретана). Для улучшения эксплуатационных характеристик полиуретанов, таких как термостойкость, повышенная огнестойкость, устойчивость к ультрафиолетовому излучению, а также неподверженность гидролизу, используют двухкомпонентные системы, в которых часть цепей формируется путем добавления катализаторов в компонент А, которые образуют полиизоцианураты в системе за счет реакции тримеризации изоцианатов в процессе получения полиуретанов ⁷.

Применение однокомпонентных систем имеет ряд преимуществ, поэтому в настоящее время большинство композиционных материалов на основе полиуретанов получают с использованием таких систем. Во время синтеза форполимера остаточная влага в полиолах вступает в реакцию с изоцианатами, в этом случае получается сухой не вспениваемый материал.

Наряду с преимуществами однокомпонентные системы имеют и недостатки по сравнению с двухкомпонентными системами. Во-первых, от-

сутствует возможность получения полиизоциануратных цепей в полимере, улучшающих свойства полиуретанов (огне- и термостойкость, устойчивость к УФ излучению и гидролизу), во-вторых, ограничено использование кросслинкеров, таких как глицерин, моноэтиленгликоль, диэтиленгликоль, улучшающих прочностные характеристики полиуретана.

Технология получения сухого полиольного компонента А для двухкомпонентной системы обязательно должна включать стадию осушки. Наиболее распространенными способами осушки полиолов являются вакуумная перегонка и осушка на цеолитах; оба способа имеют свои недостатки. Так, высокая вязкость полиолов затрудняет использование адсорбционных колонн с цеолитами из-за сложности их регенерации, а вакуумная перегонка требует повышенных операционных затрат и дополнительного использования осушителей CaO , CaSO_4 , MgSO_4 .

В связи с вышеизложенным, целью настоящей работы является решение актуальной задачи поиска вариантов комбинирования этих процессов, что при правильном подборе технологических параметров может способствовать более полному удалению воды и устранению вспенивания полиуретана.

Материалы и методы

Для определения исходного содержания воды в сырьевых материалах и в конечном продукте нами была использована методика на основе метода К. Фишера с применением автоматическо-

го волюмометрического титратора Kyoto Electronics MKV-710 согласно ГОСТ Р 54284-2010. Полученный конденсат анализировался на ИК спектрофотометре на содержание диэтиленгликоля. Прочность полимера тестировалась по ГОСТ 11262-2017 «Пластмассы. Метод испытания на растяжение». Для обработки данных, полученных по содержанию воды и потерям диэтиленгликоля, применялся статический метод анализа линейной регрессии с применением статистического ПО *R-STATISTICA*.

Содержание воды в исходном сырье различных марок и производителей представлены в табл. 2.

На основании анализа приведенных данных выявлено, что у основных производителей полиолов, представленных на российском рынке простых полиэфиров, содержание воды составляет в среднем 0.1%.

В качестве модельной системы компонента А выбрана смесь российского производителя Laprol 3603-2-12 с добавлением диэтиленгликоля, содержащая остаточную воду.

Предлагаемый вариант осушки полиолов включает две стадии. На первом этапе для исключения потерь диэтиленгликоля вместе с водой при испарении проводится осушка готового смешанного полиола под вакуумом при температуре не выше 99.8 °С (соответствует температуре кипения системы «вода–диэтиленгликоль» при абсолютном давлении 0.1 атм), что ведет к резкому росту потерь гликоля с водой. Осушка проводилась до постоянного значения остаточного содержания воды, время осушки по результатам экспериментальных исследований не превышало 3 ч.

На втором этапе в полиол добавляли молекулярные сита марки 3А с дисперсностью 40 мкм для окончательной осушки. Указанное значение дисперсности обусловлено необходимостью обеспечения гомогенной среды в аппарате осушки, снижения уноса адсорбента, сокращения забивки смесительных головок и фильтров на выходе из осушителя. Преимуществом предлагаемого решения является отсутствие необходимости проводить осушку каждого вида сырья отдельно без использования дополнительных узлов и снижение капитальных затрат на производство.

Зависимость содержания воды и потерь диэтиленгликоля от температуры представлена на рис. 1.

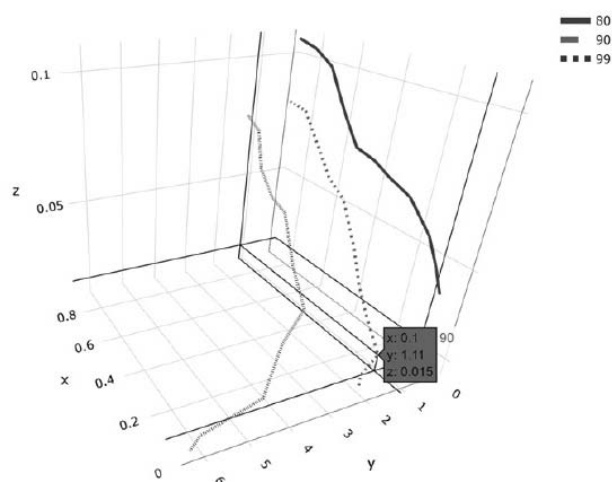


Рис. 1. Зависимость содержания воды и потерь диэтиленгликоля от вакуумной осушки при варьировании значений температуры (при 80, 90 и 99 °С). Оси: X – абсолютное давление, атм; Y – потери диэтиленгликоля, %, мас.; Z – остаточное содержание воды, % мас.

Эксперимент по осушке был выполнен при трех значениях температуры – 80, 90, 99 °С с целью определения глубины осушки и потерь диэтиленгликоля.

Из рис. 1 следует, что температура 90 °С и давление 0.1 атм являются предпочтительными параметрами проведения первой стадии процесса осушки с точки зрения снижения содержания воды и потерь диэтиленгликоля. Дальнейшее снижение давления приводит к увеличению потерь диэтиленгликоля, при этом существенного снижения содержания остаточной воды не происходит. Проведение процесса при температуре 80 °С не позволяет получить достаточную степень осушки, а увеличение температуры до 99 °С приводит к большим потерям диэтиленгликоля из-за близости температуры кипения смеси.

Полученные экспериментальные данные проанализированы с применением статистического ПО *R-STATISTICA*. В результате расчета значение температуры, равное 99 °С, определена как основной фактор, влияющий на величину потерь

Таблица 2

Содержание воды в компонентах полиолов

№	Марка сырья	Производитель	Страна	Содержание воды, % мас.
1	Petol 48-3MB	Oltchim	Венгрия	0.09±0.01
2	Laprol 3603-2-12	Нижнекамск нефтехим	Россия	0.11±0.03
3	Wanol F3 147	Wanhua	Китай	0.05±0.005
4	Puranol F 3500	Janhua	Китай	0.04±0.005
5	SC-3500	Yandong	Китай	0.08±0.02
6	Моноэтиленгликоль	Синтез Ока	Россия	0.07±0.03
7	Диэтиленгликоль	Синтез Ока	Россия	0.07±0.04

диэтиленгликоля (значение достоверности $p\text{-value} = 0.00000012$, что меньше 0.05), что свидетельствует о необходимости проведения осушки при более низких температурах.

В результате экспериментальных исследований показано, что на первом этапе осушки при вакуумной перегонке при температуре 90 °С и абсолютном давлении 0.1 атм происходит незначительная потеря диэтиленгликоля до 1.1% мас., а содержание воды снижается с 0.117 до 0.015 % мас.

Изменение механических характеристик полиуретан-полиизоциануратного полимера после добавления молекулярного сита (второй этап осушки) приведено на рис. 2.

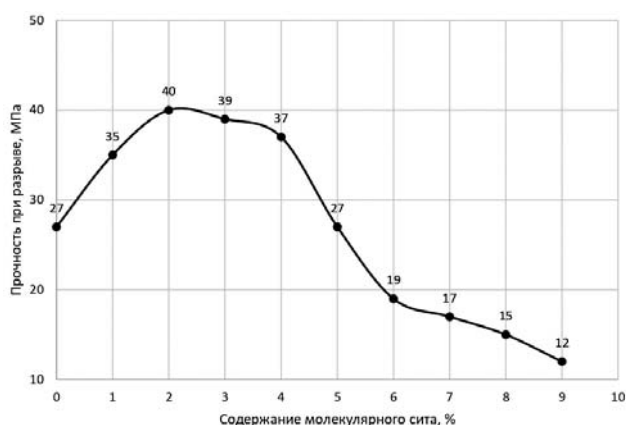


Рис. 2. Изменение характеристик полиуретан-полиизоциануратного полимера после добавления молекулярного сита

Литература

1. Вестус У.М. Полиуретаны, покрытия, клеи и герметики. – М.: Пэйнт-Медиа, 2009. – 400 с.
2. Евсеев Л.Д. Характеристики пенополиуретанов, применяемых в строительстве // Полиуретановые технологии. – 2006. – №4. – С.52-53.
3. Кравцова Е.А., Феськов С.А. Области применения клеящих веществ // Пластические массы. – 2016. – №3-4. – С.51-55.
4. Ionescu M. Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes. Vol. 1. – Smithers Rapra Technology Ltd, 2016. – 392 с.
5. Ежемесячный обзор «Нефтехимия в России и мире» // АЦ ТЭК Минэнерго России. – 2021. – №11. – С.4-8.
6. IHS Markit Standards Store. [Электронный ресурс]. URL: [https:// global.ih.com](https://global.ih.com) (дата обращения: 21.10.2022).
7. Karpov S.V., Dzhalnukhanova A.S., Chernyayev D.A., Lodygina V.P., Komratova V.V., Malkov G.V., Badamshina E.R. Investigation of isophorone diisocyanate oligoisocyanurate effect on water dispersible polyurethane properties // Bulletin of the Karaganda University. Chemistry Series. – 2020. – №1(97). – Pp.43-51.

На втором этапе осушки при добавлении молекулярного сита в количестве 2–3 % мас. происходит полное улавливание остатков воды, при этом обеспечивается максимальная прочность при разрыве получаемого полиуретана. Добавление молекулярного сита в количестве менее 2% мас. приводит к частичному вспениванию за счет неполного удаления воды, а свыше 4% мас. приводит к снижению прочностных свойств получаемого полимера.

Результаты и их обсуждение

Из полученных результатов следует, что применение двухэтапной осушки позволяет исключить фактор вспенивания для двухкомпонентной полиуретан-полиизоциануратной системы, представляющей собой основу для композитов. Таким образом, предложено совершенствование процесса получения полиуретан-полиизоциануратных композитов, заключающегося в комбинации процессов вакуумной перегонки и адсорбции на молекулярных ситах, что позволяет минимизировать потери гликоля при осушке полиолов, снизить частоту циклов регенераций цеолитов и получить в итоге монолитный материал.

References

1. Vestus U.M. *Poliuretany, pokrytiya, klei i germetiki* [Polyurethanes, coatings, adhesives and sealants]. Moscow, Peynt-Media Publ., 2009, 400 p.
2. Yevseyev L.D. *Kharakteristiki penopoliiuretanov, primenyayemykh v stroitel'stve* [Characteristics of polyurethane foams used in construction]. *Poliuretanovyye tekhnologii* [Polyurethane technologies], 2006, no.4, pp.52-53.
3. Kravtsova E.A., Fes'kov S.A. *Oblasti primeneniya kleyashchikh veshchestv* [Areas of application of adhesives]. *Plasticheskiye massy* [Plastic masses], 2016, no.3-4, pp.51-55.
4. Ionescu M. [Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes. Vol. 1]. Smithers Rapra Technology Ltd Publ., 2016, 392 c.
5. *Ezhemesyachnyi obzor «Neftekimiya v Rossii i mire»* [Monthly review «Petrochemistry in Russia and the world»]. *ATS TEK Minenergo Rossii* [AC TEK of the Ministry of Energy of Russia], 2021, no.11, pp.4-8.
6. IHS Markit Standards Store. URL: [https:// global.ih.com](https://global.ih.com).
7. Karpov S.V., Dzhalnukhanova A.S., Chernyayev D.A., Lodygina V.P., Komratova V.V., Malkov G.V., Badamshina E.R. [Investigation of isophorone diisocyanate oligoisocyanurate effect on water dispersible polyurethane properties]. *Bulletin of the Karaganda University. Chemistry Series*, 2020, no.1(97), pp.43-51.

С. А. Антонов (к.х.н, зав. лаб., доц.)^{1,2}, В. В. Поздняков (к.х.н., гл. спец.)³,
С. Г. Кутеева (инж.-технолог)³, А. И. Матвеева (с.н.с., асп.)^{1,2},
И. А. Пронченков (н.с., асп.)^{1,2*}, П. М. Тюкилина (д.т.н., зам. ген. дир.)³,
Р. В. Бартко (к.т.н, нач.отд.)¹

ВЛИЯНИЕ ОТБОРА ДИСТИЛЛЯТНЫХ ФРАКЦИЙ ИЗ НАФТЕНО-АРОМАТИЧЕСКОЙ НЕФТИ НА КАЧЕСТВО ОКИСЛЕННЫХ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ PG МАРОК

¹ Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти,
отдел смазочных материалов

111116, г. Москва, ул. Авиамоторная, 6; e-mail: antonovsa@vniinp.ru

² Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина,
кафедра химии и технологии смазочных материалов и химмотологии,
*кафедра технологии переработки нефти,

119991, г. Москва, Ленинский пр., 65; e-mail: pronchenkova@vniinp.ru

³ Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке,
отдел битумов и тяжелых продуктов – специализированного института
446200, г. Новокуйбышевск, ул. Научная, 1; e-mail: pozdniakovvv@sni.rosneft.ru

S. A. Antonov^{1,2}, V. V. Pozdnyakov³, S. G. Kuteeva³, A. I. Matveeva^{1,2},
I. A. Pronchenkov^{1,2}, P. M. Tyukilina³, R. V. Bartko¹

INFLUENCE OF INCREASING THE SELECTION OF DISTILLATE FRACTIONS FROM TARS OF HEAVY NAPHTHENIC AROMATIC OILS ON THE QUALITY OF OXIDIZED ROAD BITUMENS OF PG GRADES

¹ All-Russian Research Institute of Oil Refining

6/2, Aviamotornaya Str., 111116, Moscow, Russia; e-mail: antonovsa@vniinp.ru.

² Gubkin Russian State University of Oil and Gas

65, Leninsky Prospekt Str., 119991, Moscow, Russia; e-mail: pronchenkova@vniinp.ru

³ Middle Volga Oil Refining Research Institute

1, Nauchnaya Str., 446200, Novokuybyshevsk, Russia; e-mail: pozdniakovvv@sni.rosneft.ru

Рассмотрены варианты получения окисленных дорожных битумов марок PG из трех различных образцов гудронов тяжелой нафтенно-ароматической нефти. Образцы гудронов различались глубиной отбора фракций при вакуумной дистилляции мазута: вакуумный остаток, выкипающий при температуре более 470, 500 и 520 °С. Представлены результаты окисления образцов гудронов до битумов с разным значением сдвиговой устойчивости по ГОСТ Р 58400.10. Показано, что оптимальным вариантом переработки тяжелых нафтенно-ароматических нефтей для получения востребованных дорожных битумных вяжущих марок PG по ГОСТ Р

The article discusses the options for obtaining oxidized road bitumen grades PG from three different samples of heavy naphthenic-aromatic oil tar. Tar samples differed in the depth of sampling of distillate fractions during vacuum distillation of fuel oil: vacuum residue boiling off at a temperature of more than 470 °C, more than 500 °C and more than 520 °C. Oxidation of tar samples to bitumen with different values of shear stability according to GOST R 58400.10 was carried out on a laboratory installation of periodic action. It is shown that the optimal option for processing heavy naphthenic-aromatic oils to obtain PG road bitumen binders in demand in the Russian Federation according to GOST R 58400.1 is the selection of no

58400.1 является отбор на АВТ из мазутов таких нефтей не более 42% дистиллятных фракций с последующим их окислением.

Ключевые слова: битумные вяжущие марок PG; дорожный битум; тяжелая нафтенно-ароматическая нефть; тяжелые нефтяные остатки.

Значительную роль в увеличении межремонтных сроков эксплуатации асфальтобетонных покрытий играет качество применяемых органических вяжущих (в части важнейших требований устойчивости к колееобразованию и низкотемпературной деформативности) ¹. Разработанная в конце XX века в США комплексная система проектирования составов асфальтобетонных смесей Super-pave (Superior Performing Asphalt Pavements – высококачественные асфальтобетонные покрытия) с заданными эксплуатационными характеристиками с учетом транспортных нагрузок и климатических условий эксплуатации, хорошо зарекомендовала себя во многих странах мира и сейчас активно внедряется на территории РФ ². Приняты национальные стандарты РФ для приготовления асфальтобетонных смесей методом объемного функционального проектирования ГОСТ Р 58401.2-2019, а также методом проектирования «Евроасфальт» 58406.1-2020, в рамках которых предполагается применение современных битумных вяжущих по новым техническим требованиям ГОСТ Р 58400.1-2019, ГОСТ Р 58400.2-2019 ³. По этой технологии за последние годы построено 13 объектов в различных областях Центрального и Южного федерального округов. Одним из наиболее амбициозных проектов по реализации данного метода является строительство скоростной дороги М-12, которая в ближайшее время соединит Москву, Нижний Новгород и Казань. При строительстве предусмотрено использование разных битумных вяжущих марок PG по ГОСТ Р 58400.1-2019 при устройстве верхнего слоя основания (PG 64-28, PG 58-28), нижнего слоя покрытия (PG 64-34, PG 64-28) и верхнего слоя покрытия (PG 70-34, PG 70-28, PG 64-28) ⁴⁻⁶.

Таким образом, получение востребованных битумных вяжущих марок PG по ГОСТ Р 58400.1-2019 из доступного нефтяного сырья и желательно с невысокой стоимостью для обеспечения потребностей дорожников РФ является крайне актуальной задачей. Традиционным сырьем для получения битумов в европейской части РФ являются нефти Западной Сибири, Урала и Поволжья, однако, дорожный битум получаемый окислением тяжелых вакуумных остатков таких смесевых нефтей (легких и средних) методом прямого одностадийного окисления кислородом воздуха, часто не соответствуют современным

more than 42% of vacuum distillate fractions from fuel oils of such oils, followed by their oxidation to the required PG grades.

Key words: heavy naphthenic aromatic oil; heavy oil residues; oxidized petroleum road bitumen; PG grade.

нормативным документам РФ на битумные вяжущие, так как повышенное содержание парафиновых соединений является причиной их низкой пластичности ⁷. В отличие от традиционных нефтей, использование в переработке специальных нефтей, в частности нафтенно-ароматических, позволяет получать масла, битумы и нефтяные коксы уникального качества ⁸. Дорожные битумы, полученные из тяжелых нефтей, имеют более высокие показатели динамической вязкости, лучшие низкотемпературные показатели. Особое внимание заслуживает Ярегское месторождение нефти Тимано-Печорской провинции, из вакуумных остатков которой в СССР на Ухтинском НПЗ получали широкую линейку специальных битумных продуктов востребованных как внутри страны, так и за границей ^{9,10}.

В связи с этим, исследование оптимальных вариантов переработки тяжелых нафтенно-ароматических нефтей для получения дорожных битумов, отвечающих современным требованиям марок PG, в частности Ярегской, является актуальным для обеспечения качественными вяжущими материалами дорожной отрасли.

Целью настоящей работы было изучение физико-химических свойств гудронов Ярегской нефти с различной глубиной отбора дистиллятных фракций (вакуумные остатки, выкипающие выше 470, 500 и 520 °C), а также окисленных битумов разных марок PG по ГОСТ Р 58400.1-2019, полученных на их основе.

Материалы и методы

Мазут из Ярегской нефти (остаток с температурой кипения выше 360 °C) в лабораторных условиях был подвергнут вакуумной перегонке с получением трех остатков (образцов гудронов), выкипающих выше 470, 500 и 520 °C. Физико-химические свойства гудронов определяли стандартными методами ГОСТ (табл. 1).

Определение ГХС (группового химического состава) образцов гудронов проводили согласно методике АО «ВНИИ НП» в несколько стадий: выделение и определение содержания асфальтенов по ГОСТ 1185, определение содержания в мальтеновой части групп углеводородов на адсорбционной колонке. Результаты ГХС образцов гудронов представлены на диаграмме (рис. 1). На ос-

Таблица 1

**Физико-химические свойства вакуумных остатков >470, >500, >520 °С,
полученных из мазута Ярегской нефти**

Наименование показателей	Вакуумный остаток			Метод испытания
	>470 °С	>500 °С	>520 °С	
Вязкость условная при 80 °С (ВУ80), с	99	188	326	ГОСТ 11503
Температура размягчения КиШ (кольцо и шар), °С	28	32	38.2	ГОСТ 33142
Кинематическая вязкость при 80 °С, мм ² /с	2308	4099	7245	ГОСТ 33
Вязкость динамическая, Па·с, при скорости сдвига 65 с ⁻¹ при температуре испытания: а) 60 °С б) 135 °С	16.05 0.13	31.1 0.17	73.02 0.28	ГОСТ 33137
Содержание парафинов, % мас.	1.73	1.38	0.99	ГОСТ 11851
Содержание серы, % мас.	1/43	1.72	1.95	ГОСТ Р 32139
Отбор дистиллята из мазута, % масс.	42.0	47.0	49.0	-

ПА – парафино-нафтеновые углеводороды; ЛА, СА, ТА – легкие, средние и тяжелые ароматические углеводороды.

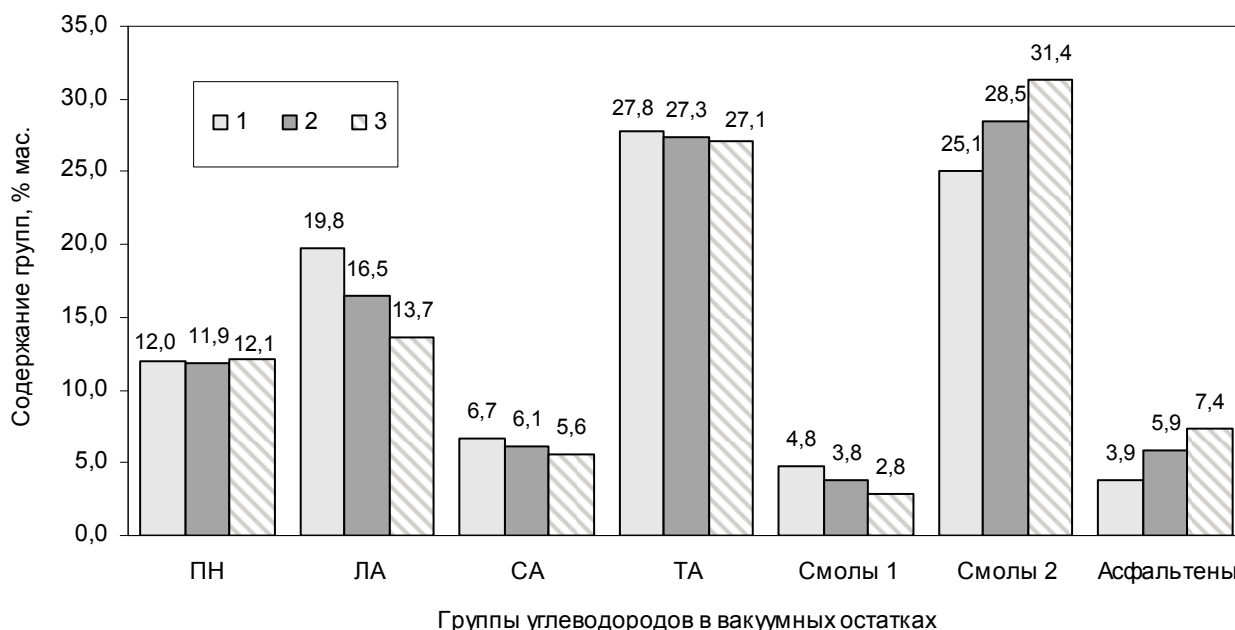


Рис. 1. Групповой химический состав вакуумных остатков разной глубины отбора, полученных из мазута Ярегской нефти: 1 – вакуумный остаток, выкипающий выше 470 °С; 2 – вакуумный остаток, выкипающий выше 500 °С; 3 – вакуумный остаток, выкипающий выше 520 °С

новании индекса коллоидной неустойчивости (Gaestel Index) (отношение суммы насыщенных компонентов и асфальтенов к сумме ароматических компонентов и смол) вакуумные остатки располагаются в ряд: остаток 470 °С (0.284) > остаток 500 °С (0.255) > остаток 520 °С (0.224). Полученные результаты показывают, что углубление отбора дистиллятных фракций с 470 до 500 °С (на 4.9%) и до 520 °С (на 2.5%) оказывает заметное влияние на ГХС остатков и их стабильность к термоокислительному старению.

Окисление образцов гудронов до битумов разных марок PG проводили в лабораторном реакторе с механическим перемешиванием периодического действия АО «СвНИИ НП». Загрузка сырья – 2.0–2.2 кг. Условия окисления: температура процесса 235–240 °С, расход воздуха на окисление –

1.5 л/мин на 1 кг сырья.

Полученные образцы битумных вяжущих были проанализированы на соответствие техническим условиям ГОСТ Р 58400.1-2019 стандартизованными методами:

- динамической вязкости по ГОСТ 33137 на приборе Реометр Rheolab QC «Anton Paar» (Австрия);

- сдвиговой и усталостной устойчивости по ГОСТ Р 58400.10, устойчивости к сдвиговым деформациям по ГОСТ Р 58400.6 на динамическом сдвиговом реометре (DSR) Physica MCR 102 SmartPave «Anton Paar» (Австрия);

- старения вяжущих под воздействием высокой температуры и воздуха (RTFOT) по ГОСТ 33140 на аппарате Scavini модель AD2872-100 (Италия);

- старения вяжущих под действием давления и температуры (PAV) по ГОСТ Р 58400.5 в печах для старения PAV и дегазации DVO «IPC global CONTROLSGroup» (Италия);

- определение жесткости и ползучести битума при отрицательных температурах по ГОСТ Р 58400.8 с помощью реометра, изгибающего балочку (BBR) модель TE-BBR-F «Cannon Instruments» (США).

Результаты исследований образцов окисленного битума, полученных из остатка >470 °С на соответствие маркам PG по ГОСТ Р 58400.1-2019 приведены в табл. 2, из остатка >500 и > 520 °С – в табл. 3 и 4, соответственно.

Результаты и их обсуждение

В последние десятилетия на всех отечественных НПЗ ведутся модернизации АВТ с целью увеличения глубины фракционирования мазута на вакуумных блоках. Увеличение глубины отбора дистиллятных фракций приводит к утяжелению гудронов, которые становятся малоприспособными

в чистом виде для получения дорожных битумов по ГОСТ 33133-2014. Как показали результаты испытания битумных вяжущих PG марок, полученных окислением гудронов, выкипающих выше 470, 500 и 520 °С (табл. 2–4), схожие «негативные» тенденции будут наблюдаться при переработке тяжелых нафто-ароматических нефтей, в частности Ярегской, для получения битумов марок PG по ГОСТ Р 58400.1. При отборе дистиллятных фракций из мазута тяжелой нефти с 42 до 49 % наблюдается существенное увеличение вязкости вакуумного остатка (с 2308 до 7245 мм²/с), что снижает потенциал получения из них битумных вяжущих с низкотемпературными свойствами (минус 30 – минус 20), требуемыми современными стандартами для применения в большинстве климатических зон РФ. Графики, приведенные на рис. 2, наглядно демонстрируют зависимость двух основных показателей: температуры испытания, при которой сдвиговая устойчивость состаренного по методу RTFOT битумного вяжущего $G^*/\sin\delta$ равна 2.2 кПа, по ГОСТ Р 58400.10 и критической низкотемпературной

Таблица 2

Результаты исследований образцов окисленного битума на остатке >470 °С на соответствие маркам PG по ГОСТ Р 58400.1-2019

Метод	Наименование показателей	Исходный	Остаток >470°С								
			Окисленные образцы до марки PG								
			PG 52		PG 58		PG 64		PG 70		
Показатели качества и требования для исходного битума											
ГОСТ 33141	Температура вспышки, °С	> 280	> 280		> 280		> 280		> 280		
ГОСТ 33137	Динамическая вязкость при 135 °С, Па·с	0.13	0.27		0.35		0.50		0.72		
ГОСТ Р 58400.10	Сдвиговая устойчивость (G*/sinδ) не менее 1 кПа при 10 рад/с, при температуре испытания, °С	44.8	55.4		60.7		66.4		72.7		
Показатели качества для битума, состаренного по методу RTFOT											
ГОСТ 33140	Изменение массы после старения, %	0.04	-0.04		-0.12		-0.08		-0.08		
ГОСТ Р 58400.10	Сдвиговая устойчивость (G*/sinδ) не менее 2.2 кПа при 10 рад/с, при температуре, °С	41.9	52.5		58.5		64.7		71.0		
Показатели качества для битума, состаренного по методу PAV											
ГОСТ Р 58400.5	Температура старения по PAV, °С	90				100					
ГОСТ Р 58400.10	Усталостная устойчивость (G* sinδ) не более 5000 кПа при 10 рад/с, при температуре испытания, °С	1.0	6.1		8.7		10.7		13.2		
ГОСТ Р 58400.8	Низкотемпературная устойчивость при температуре испытания, °С: - жесткости S, МПа, - ползучесть m	- 30	-36	-24	-30	-24	-30	-24	-30	-18	-24
		237 0.374	604 0.258	134 0.379	300 0.309	170 0.346	353 0.277	191 0.316	398 0.264	109 0.335	231 0.293
ГОСТ Р 58400.3	Критическая низкая температура испытания по жесткости S (S = 300 МПа) Ts, °С	-31.5		-30.0		-28.7		-27.7		-26.1	
	Критическая низкая температура испытания по параметру m (m = 0.300) Tm, °С	-33.8		-30.8		-28.0		-25.8		-23.0	
ГОСТ Р 58400.1, ГОСТ Р 58400.3	Фактический интервал работоспособности (ТДЭ)	41.9-41.5 (83.4)		52.5-40.0 (92.5)		58.5-38.0 (96.5)		64.7-35.8 (100.5)		71.0-33.0 (104.0)	
	Фактическая марка битумного вяжущего (ТДЭ)	PG 40-40 (80)		PG 52-40 (92)		PG 58-34 (92)		PG 64-34 (98)		PG 70-28 (98)	

**Результаты исследований образцов окисленного битума на остатке >500 °С
на соответствие маркам PG по ГОСТ Р 58400.1-2019**

Метод	Наименование показателей	Остаток >500°С									
		Исходный	Окисленные образцы до марки PG								
			PG 52		PG 58		PG 64		PG 70		
Показатели качества и требования для исходного битума											
ГОСТ 33141	Температура вспышки, °С	> 280		> 280		> 280		> 280		> 280	
ГОСТ 33137	Динамическая вязкость при 135°С, Па·с	0.17		0.28		0.38		0.48		0.78	
ГОСТ Р 58400.10	Сдвиговая устойчивость (G*/sinδ) не менее 1 кПа при 10 рад/с, при температуре испытания, °С	49.2		55.8		61.3		65.9		72.7	
Показатели качества для битума, состаренного по методу RTFOT											
ГОСТ 33140	Изменение массы после старения, %	0.04		-0.01		-0.05		-0.03		-0.02	
ГОСТ Р 58400.10	Сдвиговая устойчивость: (G*/sinδ) не менее 2.2 кПа при 10 рад/с, при температуре, °С	46.5		53.5		59.3		64.1		70.6	
Показатели качества для битума, состаренного по методу PAV											
ГОСТ Р 58400.5	Температура старения по PAV, °С	90				100					
ГОСТ Р 58400.10	Усталостная устойчивость (G*sinδ) не более 5000 кПа при 10 рад/с, при температуре испытания, °С	4.4		7.3		10.8		12.2		15.2	
ГОСТ Р 58400.8	Низкотемпературная устойчивость при температуре испытания, °С: - жесткости S, МПа, - ползучесть m	-24	-30	-24	-30	-24	-30	-18	-24	-18	-24
		140	368	176	393	202	422	102	221	113	276
		0.414	0.312	0.346	0.287	0.328	0.268	0.355	0.291	0.315	0.280
ГОСТ Р 58400.3	Критическая низкая температура испытания по жесткости S (S = 300 МПа) Ts, °С	-28.7		-28.0		-27.2		-26.4		-24.6	
	Критическая низкая температура испытания по параметру m (m = 0.300) Tm, °С	-30.7		-28.7		-26.8		-23.2		-20.6	
ГОСТ Р 58400.1, ГОСТ Р 58400.3	Фактический интервал работоспособности (ТДЭ)	46.5-38.7 (85.2)		53.5-38.0 (91.5)		59.3-36.8 (96.1)		64.1-33.2 (97.3)		70.6-30.6 (101.2)	
	Фактическая марка битумного вяжущего (ТДЭ)	PG 46-34 (80)		PG 52-34 (86)		PG 58-34 (92)		PG 64-28 (92)		PG 70-28 (98)	

устойчивости по ГОСТ Р 58400.8, характеризующих изменения фактического интервала работоспособности битумных вяжущих от глубины отбора вакуумных дистиллятов (выше 470, 500, 520 °С). Так, при отборе из мазута Ярегской нефти дистиллятных фракций в количестве 40–42 %, получается пластичный вакуумный остаток, выкипающий выше 470 °С, с температурой размягчения по КиШ 28 °С, который без дополнительного окисления соответствует требованиям к битуму марки PG 40-40. Окисление данного остатка позволяет получать востребованные в разных регионах РФ битумы марок PG 52-40, PG 58-34, PG 64-34, PG 70-28 ⁶. Следует отметить, что получение битумов марок PG 52-40 и PG 64-34 из традиционных (легких и средних) нефтей затруднительно даже с применением пластификаторов.

Увеличение отбора дистиллятных фракций до 47% приводит к получению менее пластичного остатка с температурой размягчения 32 °С, выки-

пающего выше 500 °С, который без дополнительного окисления соответствует требованиям к битуму марки PG 46-34. Дополнительное окисление данного остатка позволяет получать битумы марок PG 58-34, PG 64-28, PG 70-28.

Дальнейшее увеличение отбора дистиллятных фракций из мазута тяжелой нефти до 49% приводит к получению высоковязкого вакуумного остатка, выкипающего выше 520 °С, с температурой размягчения 38 °С, соответствующего битуму марки PG 52-28. Дополнительное окисление данного остатка позволяет получать лишь битумы марок PG 58-28, PG 64-28 (в узком диапазоне сдвиговой устойчивости на марку), PG 70-22, которые доступны к производству на битумных установках из традиционного сырья (гудронов легких и средних нефтей) по существующим схемам переработки.

Такое резкое изменение свойств остатков Ярегской нефти, выкипающих при температуре выше 520 °С, показывает необходимость перера-

**Результаты исследований образцов окисленного битума на остатке >520°C
на соответствие маркам PG по ГОСТ Р 58400.1-2019**

Метод	Наименование показателей	Остаток >520°С									
		Исходный	Окисленные образцы до марки PG								
			PG 58		PG 64		PG 64		PG 64		
Показатели качества и требования для исходного битума											
ГОСТ 33141	Температура вспышки, °С	> 280	> 280	> 280	> 280	> 280	> 280	> 280	> 280	> 280	> 280
ГОСТ 33137	Динамическая вязкость при 135°С, Па·с	0.28	0.36	0.49	0.63	0.75	0.63	0.75	0.63	0.75	0.75
ГОСТ Р 58400.10	Сдвиговая устойчивость: (G*/sinδ) не менее 1 кПа при 10 рад/с, при температуре испытания, °С	57.1	63.2	66.2	69.6	72.5	69.6	72.5	69.6	72.5	72.5
Показатели качества для битума, состаренного по методу RTFOT											
ГОСТ 33140	Изменение массы после старения, %	0.1	-0.4	-0.1	-0.09	-0.06	-0.09	-0.06	-0.09	-0.06	-0.06
ГОСТ Р 58400.10	Сдвиговая устойчивость: (G*/sinδ) не менее 2,2 кПа при 10 рад/с, при температуре испытания, °С	55.2	61.3	64.3	68.4	70.9	68.4	70.9	68.4	70.9	70.9
Показатели качества для битума, состаренного по методу PAV											
ГОСТ Р 58400.5	Температура старения по PAV, °С	90	100								
ГОСТ Р 58400.10	Усталостная устойчивость: (G* sin δ) не более 5000 кПа при 10 рад/с, при температуре испытания, °С	11.6	14.7	16.0	18.9	19.8	18.9	19.8	18.9	19.8	19.8
ГОСТ Р 58400.8	Низкотемпературная устойчивость при температуре испытания, °С: - жесткости S, МПа, - ползучесть m	- 18	-24	-18	-24	-18	-24	-12	-18	-12	-18
		123 0.391	303 0.302	164 0.343	350 0.282	186 0.326	391 0.275	87 0.365	201 0.291	105 0.328	223 0.281
ГОСТ Р 58400.3	Критическая низкая температура испытания по жесткости S (S = 300 МПа) Ts, °С	-23.9	-22.8	-21.9	-20.9	-20.4	-20.9	-20.4	-20.9	-20.4	-20.4
	Критическая низкая температура испытания по параметру m (m = 0.300) Tm, °С	-24.1	-22.2	-21.1	-17.3	-15.6	-17.3	-15.6	-17.3	-15.6	-15.6
ГОСТ Р 58400.1, ГОСТ Р 58400.3	Фактический интервал работоспособности (ТДЭ)	55.2-33.9 (89.1)	61.3-32.2 (93.5)	64.3-31.1 (95.4)	68.4-27.3 (95.7)	70.9-25.6 (96.5)	68.4-27.3 (95.7)	70.9-25.6 (96.5)	68.4-27.3 (95.7)	70.9-25.6 (96.5)	70.9-25.6 (96.5)
	Фактическая марка итумного вяжущего (ТДЭ)	PG 52-28 (80)	PG 58-28 (86)	PG 64-28 (92)	PG 64-22 (86)	PG 70-22 (92)	PG 64-22 (86)	PG 70-22 (92)	PG 64-22 (86)	PG 70-22 (92)	PG 70-22 (92)

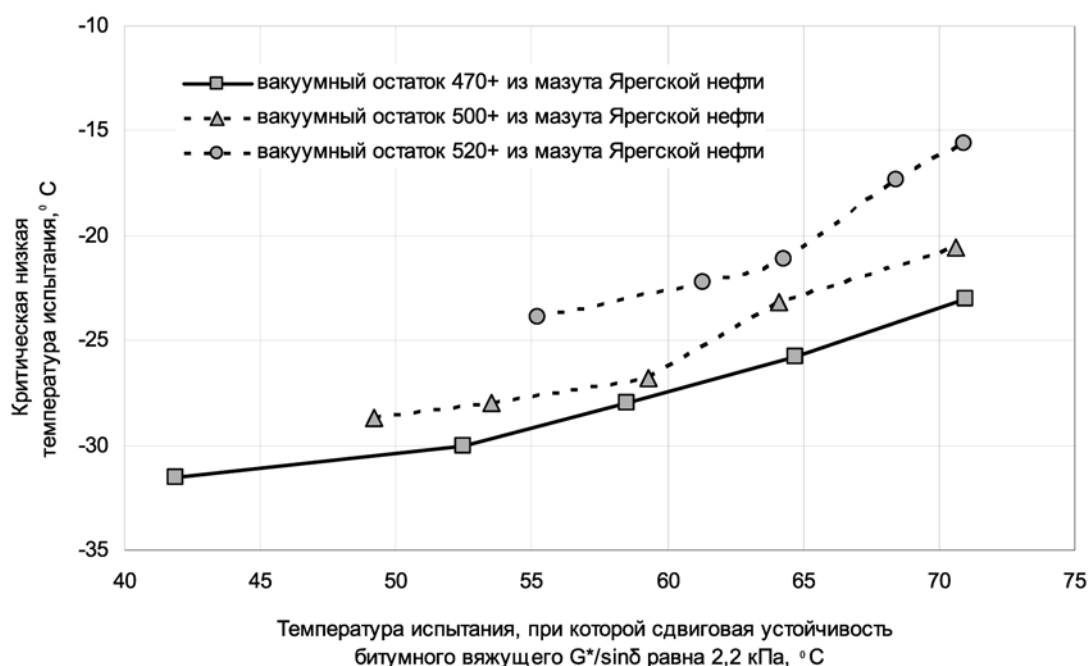


Рис. 2. Изменение свойства окисленных битумов разных марок PG на вакуумных остатках >470, >500 и >520 °C

ботки тяжелых нефтено-ароматических нефтей для получения современных битумов марок PG по ГОСТ Р 58400.1. в режиме ограничения отбора дистиллятных фракций.

Таким образом, на основе представленных экспериментальных данных показано, что подходы к переработке легких и тяжелых нефтей, применительно к задачам получения из них качественных битумных материалов, существенно отличаются. Попытки углубления отборов дистиллятных фракций из тяжелых нефтей на уровне

легких, будут приводить к «неоправданной» потере их уникальных свойств. Оптимальным вариантом переработки тяжелых нефтено-ароматических нефтей на НПЗ при получении современных востребованных дорожных битумных материалов марок PG по ГОСТ Р 58400.1 является отбор на АВТ из мазутов дистиллятных фракций в количестве не более 42%. Представленный уровень отбора дистиллятов обеспечивает глубину переработки нефти и качество вяжущих материалов на современном уровне.

Литература

1. Крупин Н.В. Обзор современных мировых тенденций развития асфальтобетонов // Дороги России. – 2020. – №1. – С.6-13.
2. Копотилов А. Улучшение свойств дорожных битумов // Дороги России. – 2020. – №2 (116). – С.42-49.
3. Копотилов А. Битум. Без альтернатив // Дороги России. – 2021. – №2 (122). – С.7-21.
4. Кошкараров Е. Главная тенденция - повышение качества битумных материалов дорожных покрытий // Автомобильные дороги. – 2022. – №3 (1084). – С.68-69.
5. Лазарев А. Битум двигает дорожную сеть вперед // Автомобильные дороги. – 2022. – №5(1086). – С.78-81.
6. Рубежанский А., Кузин К. Переход на новые методы проектирования влечет за собой качественные изменения в привычном формате строительного контроля // Автомобильные дороги. – 2022. – №8 (1089). – С.44-47.
7. Сомов В.Е., Залищевский Г.Д., Бруснин А.Г., Рябинин И.В., Васильев В.В., Саламатова Е.В., Садчиков И.А., Никитин Е.Е. Влияние группового химического состава смеси западносибирских нефтей на качество дорожного битума // ХТТМ. – 2016. – №5(597). – С.40-44.
8. Антонов С.А., Матвеева А.И., Пронченков И.А., Бартко Р.В., Никульшин П.А., Килякова А.Ю., Герасимов А.В. Особенности химического состава и свойств тяжелой нефтено-ароматической нефти и варианты ее квалифицированной переработки // ХТТМ. – 2022. – №4(632). – С.3-8.
9. Игнатов Э.М. Производство битумов на Ухтинском НПЗ // Научные труды ИП НХП (БашНИИ НП). – 1973. – Вып. XI. – С.149-155.
10. Пискунов И.В., Глаголева О.Ф. Основные перспективы переработки нефти, производства топлив и нетопливных нефтепродуктов в условиях перехода к низкоуглеродной энергетике // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2021. – №7. – С.5-19.

References

1. Krupin N.V. *Obzor sovremennykh mirovykh tendentsiy razvitiya asfal'tobetonov* [Overview of current global trends in the development of asphalt concrete]. *Dorogi Rossii* [Roads of Russia], 2020, no.1, pp.6-13.
2. Kopotilov A. *Uluchshenie svoystv dorozhnykh bitumov* [Improving the properties of road bitumen]. *Dorogi Rossii* [Roads of Russia], 2020, no.2, pp.42-49.
3. Kopotilov A. *Bitum. Bez al'ternativ* [Bitumen. Without alternatives]. *Dorogi Rossii* [Roads of Russia], 2021, no.2, pp.7-21.
4. Koshkarov E. *Glavnaya tendentsiya – povyshenie kachestva bitumnykh materialov dorozhnykh pokrytiy* [The main trend is to improve the quality of bituminous pavement materials]. *Avtomobil'nye dorogi* [Car roads], 2022, no.3(1084), pp.68-69.
5. Lazarev A. *Bitum dvigaet dorozhnuyu set' vpered* [Bitumen moves the road network forward]. *Avtomobil'nye dorogi* [Car roads], 2022, no.5(1086), pp.78-81.
6. Rubezhanskii A., Kuzin K. *Perekhod na novye metody proektirovaniia vlechet za soboy kachestvennye izmeneniya v privychnom formate stroitel'nogo kontrolya* [The transition to new design methods entails qualitative changes in the usual format of construction control]. *Avtomobil'nye dorogi* [Car roads], 2022, no.8(1089), pp.44-47.
7. Somov V.E., Zalishchevskii G.D., Brusnin A.G., Ryabinin I.V., Vasil'ev V.V., Salamatova E.V., Sadchikov I.A., Nikitin E.E. [Effect of group chemical composition of a mixture of West Siberian oils on road asphalt quality]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2016, vol.52, no.5, pp.527-535.
8. Antonov S.A., Matveeva A.I., Pronchenkov I.A., Bratko R.V., Nikulshin P.A., Kilyakova A.Yu., Gerasimov A.V. [Distinctive features of composition and properties of heavy naphthenic-aromatic oil and options for its proficient refining]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2022, vol.58, no.4, pp.575-581.
9. Ignatov E.M. [Bitumen production at the Ukhta Refinery]. *Nauchnye trudy IP NKhp (BashNII NP)* [Proc. of the BashNII NP], 1973. vol.XI, pp.149-155.
10. Piskunov I.V., Glagoleva O.F. *Osnovnye perspektivy pererabotki nefsti, proizvodstva topliv i netoplivnykh nefteproduktov v usloviyakh perekhoda k nizkouglerodnoy energetike* [The main prospects for oil refining, the production of fuels and non-fuel oil products in the context of the transition to low-carbon energy]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2021, no.7, pp.5-19.

Ш. Ш. Джумаев (к.х.н., м.н.с.), Г. Н. Сахабутдинова (к.х.н., ст. преп.),
К. Е. Станкевич (к.т.н., доц.)

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ СПИРТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ВЛИЯНИЯ НА СМАЗЫВАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Уфимский государственный нефтяной технический университет
кафедра общей, аналитической и прикладной химии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: shakhob2993@mail.ru

Sh. Sh. Dzhumaev, G. N. Sakhabutdinova, K. E. Stankevich

SYNTHESIS OF SOME ALCOHOLS-BASED HETEROCYCLIC COMPOUNDS AND INVESTIGATION OF THEIR INFLUENCE ON THE LUBRICABILITY OF DIESEL FUEL

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: shakhob2993@mail.ru

Противоизносные топливные присадки играют важную роль в производстве дизельного топлива. Известно, что кислородсодержащие соединения проявляют высокую степень смазывающих свойств. Получены циклические ацетали и сложные эфиры путем взаимодействия спиртов с карбонильными соединениями. Изучена смазывающая способность, определены численные значения диаметра пятна износа синтезированных соединений методом ISO 12156 на аппарате HFRR. Среди синтезированных соединений установлены вещества, обладающие наиболее высокой эффективностью снижать скорректированный диаметр пятна износа топлива.

Ключевые слова: диаметр пятна износа; дизельное топливо; противоизносные присадки; сложные эфиры; смазывающая способность; циклические ацетали.

Дизельное топливо (ДТ) является одним из основных крупнотоннажных продуктов нефтепереработки. Оно обеспечивает непрерывную работу транспортного парка различных отраслей, а также широко используется отдельными потребителями. В настоящее время наблюдается рост количества автомобилей, работающих на дизельном топливе ¹. В связи с этим, в мировом рынке стабильно растет спрос на дизельное топливо. В стра-

Anti-wear fuel additives play an important role in the production of diesel fuel. It is known that oxygen-containing compounds exhibit a high degree of lubricating properties. Cyclic acetals and esters have been obtained by reacting alcohols with carbonyl compounds. The lubricity was studied, the numerical values of the diameter of the wear scar of the synthesized compounds were determined using the ISO 12156 method on the HFRR apparatus. Among the synthesized compounds, substances have been established that have the highest efficiency in reducing the corrected diameter of the fuel wear spot.

Key words: antiwear additives; cyclic acetals; diesel fuel; esters; lubricity; wear scar diameter.

нах Европы и США потребление дизельного топлива ежегодно увеличивается на 3–4 %.

Помимо увеличения объемов спроса и потребления дизельного топлива ужесточаются и экологические требования к ним в связи с необходимостью снижения негативного воздействия на окружающую среду. Производство дизельного топлива, отвечающего всем современным экологическим требованиям, невозможно без использования присадок. Наиболее распространенными

Дата поступления 13.02.22

являются противоизносные, депрессорно-диспергирующие, цетаноповышающие присадки и промоторы воспламенения ^{2,3}.

В современных дизельных топливах, отвечающих экологическим требованиям, наблюдается тенденция снижения содержания серы, что существенно уменьшает количество вредных веществ в окружающую среду с обработавшими газами. В то же время использование ДТ с низким содержанием серы может привести к повышению износа деталей топливной аппаратуры дизельных двигателей и уменьшению их срока службы. Поэтому противоизносные топливные присадки являются одним из востребованных топливных присадок.

Известно, что активными компонентами противоизносных присадок обычно являются кислородсодержащие соединения (карбоновые кислоты и их простые и сложные эфиры, гетероциклические производные полиолов и олефинов), так как наибольшими смазывающими свойствами из группы поверхностно-активных органических веществ, содержащих гетероатомы серы, азота и кислорода, обладают именно кислородсодержащие соединения ^{4,5}.

На сегодняшний день известны различные отечественные и зарубежные противоизносные присадки, которые применяются в производстве дизельного топлива для улучшения качества топлива до стандарта Евро. Однако многие из них не до конца изучены, и их использование может представлять угрозу, в частности, токсикологическую опасность для окружающей среды, поскольку компоненты, входящие в состав присадок, а также продукты их сгорания в основном представлены веществами, свойства которых до сих пор недостаточно изучены.

Исходя из этих требований, пристального внимания заслуживает использование присадок на основе спиртов. Из литературных данных известно, что их производные хорошо растворимы, используются в качестве ПАВ и в основном не являются токсичными ^{6,7}.

В связи с этим в настоящей работе, опираясь на литературные данные, нами были синтезированы циклические ацетали и сложные эфиры и проведены исследования смазывающей способности полученных соединений.

При взаимодействии дипентаэритрита **1** с формальдегидом **2** или с изобутаналем **3** в среде бензола и 1% серной кислоты за 8 ч при 80 °С происходит образование циклических ацеталей **4** и **5** с выходами 90% (схемы 1 и 2).

Взаимодействием ацетала дипентаэритрита **5** и хлорангидридом бензойной кислоты **6** в среде пиридина при комн. температуре за 5 ч был получен сложный эфир **7** с выходом более 90% (схема 2).

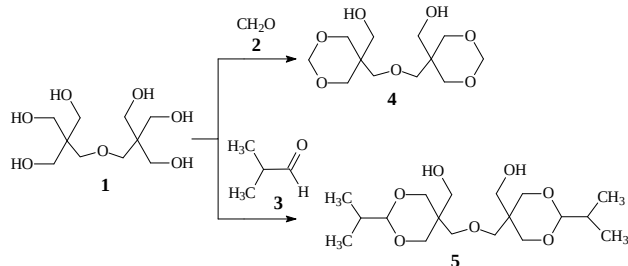


Схема 1

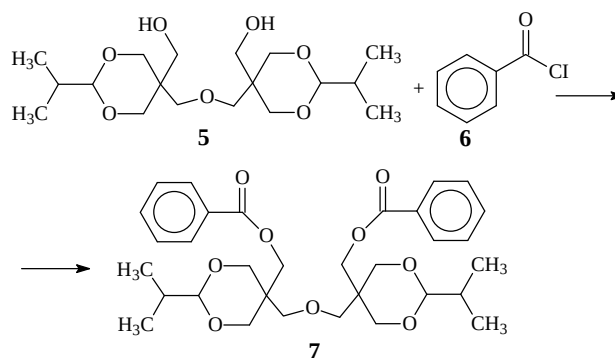


Схема 2

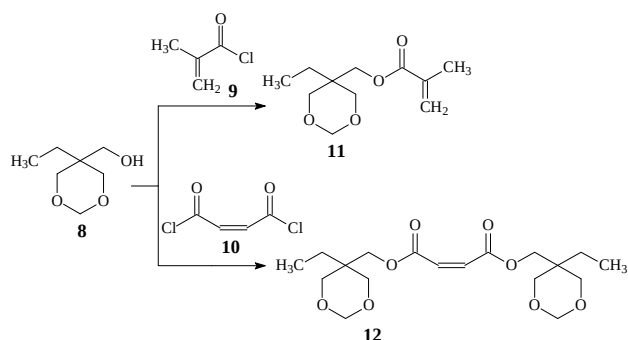


Схема 3

При взаимодействии циклического спирта **8** с кислотами **9** и **10** в среде бензола за 8–10 ч при 80 °С получены сложные эфиры **11** и **12** с выходом 70–90 % (схема 3).

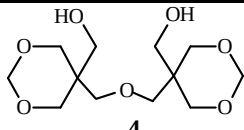
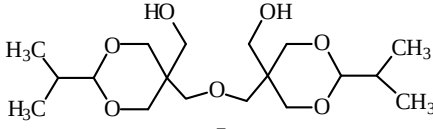
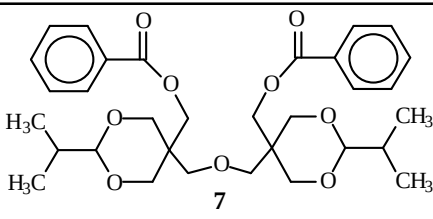
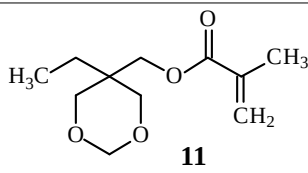
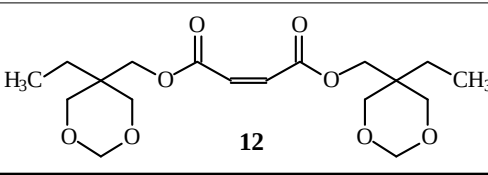
Структуры полученных соединений были доказаны методами хроматомасс-спектрометрии и ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии ^{8,9}.

На аппарате HFRR нами были проведены исследования влияния полученных соединений на смазывающую способность ДТ на основании определения скорректированного диаметра пятна износа (СДПИ) по методу ГОСТ ИСО 12156.

Зависимости диаметра пятна износа исследованных соединений приведены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что при добавлении исследуемых веществ в состав гидроочищенного дизельного топлива при концентрации 0.1% СДПИ значительно уменьшается. Так, при добавлении соединения **7** с концентрацией 0.1% в дизельное топливо СДПИ уменьшается до 359 мкм, а при

Эффективность смазывающей способности исследуемых соединений

№	Структурная формула вещества	Концентрация исследуемых веществ в ДТ (%)	Скорректированный диаметр пятна износа, исходного ДТ 511 мкм
1	 4	0.1	452
2	 5	0.1	423
3	 7	0.1	359
4	 11	0.1	437
5	 12	0.1	365

добавлении соединений 5 и 12 СДПИ уменьшается до 423 мкм и 365 мкм, соответственно. Соединения 4 и 11 проявили незначительные уменьшения СДПИ. Наибольшей смазывающей способностью обладает соединение 7.

В результате проведенных исследований показано, что смазывающая способность исследованных соединений возрастает с увеличением их молекулярной массы.

Экспериментальная часть

Анализ продуктов реакции выполняли на хроматографе HRGC 5300 Mega Series «Carlo Erba» с пламенно-ионизационным детектором, газ-носитель – гелий, расход 30 мл/мин, колонка длиной 25 м, температура анализа 50–280 °С с программированным нагревом 8 °С/мин. Масс-спектры получали на приборе Кристалл-5000 М. Условия анализа: капиллярная колонка длиной 30 м, температура в колонке от 80 до 280 °С, температура переходной линии 300 °С, температура источника ионов 300 °С. Повышение температуры

происходило со скоростью 20 °С/мин. Газ-носитель – гелий. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре «Bruker AM-500» с рабочими частотами 300 и 500 МГц, в растворителе CDCl_3 .

Смазывающую способность оценивали стандартизированным методом ISO 12156 на аппарате HFRR. Метод заключается в том, что образец испытуемого топлива помещают в емкость, в которой поддерживается заданная температура. Металлический шарик прочно закрепляют в вертикально расположенном держателе и прижимают с приложением нагрузки к горизонтально укрепленной металлической пластине. Шарик совершает возвратно-поступательные движения с определенной частотой и длиной хода. При этом поверхность шарика, вступающая в контакт с пластиной, полностью погружена в топливо. Металлические свойства шарика, пластины, температура, нагрузка, прилагаемая к шарiku, частота и длина хода шарика стандартизированы¹⁰.

Методика ацетализации дипентаэритрита (1) с формальдегидом (2) и изобутаналем (3). Смесь 0.02 моль дипентаэритрита (1), 0.06

моль параформа (2) (или изобутанала (3) 0.2 г серной кислоты, 80 мл смесь ДМФА и бензола (соотношение 1 : 2) перемешивали при 80 °С в течение 3–8 ч до выделения расчетного количества воды. По окончании реакции смесь осушали прокаленным хлоридом кальция, отфильтровывали соль и упаривали с помощью роторного испарителя. Целевые продукты выделяли с помощью вакуумной перегонки.

Методика О-ацилирования спиртов (5, 8) хлорангидридами (6, 9, 10). В трехгорлую

круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружали 0.01 моль спирта (5 или 8), 0.01 моль хлорангидрида (6, 9 или 10) и 40 мл пиридина. Смесь перемешивали до получения однородной массы и нагревали в течение 5–7 ч при температуре реакции 30 °С до полной конверсии спиртов. Затем отмывали водой, экстрагировали хлороформом, осушали сульфатом магния. Растворитель отгоняли на роторе, продукт выделяли на вакууме.

Литература

1. Стуканов В.А. Основы теории автомобильных двигателей и автомобиля. – М.: ФОРУМ: ИНФРА-М, 2005. – 368 с.
2. Баулин О.А. Методы получения дизельных топлив с улучшенными экологическими показателями // Нефтегазовое дело. – 2007. – Т.5, №1. – С.189-192.
3. Данилов А.М. Разработка и применение присадок к топливам в 2006–2010 гг. // Химия и технология топлив и масел. – 2011. – №6. – С.41-50.
4. Алипов Д.Е., Мамлиева А.В., Беркань В.О., Баулин О.А., Рахимов М.Н. Исследование влияния ортофталатов и сложных эфиров на смазывающую способность дизельного топлива // Известия Самарского научного центра РАН. – 2016. – Т.18, №4-6. – С.1075-1079.
5. Файзуллина Л.М., Беляков В.М., Мамлиева А.В., Баулин О.А., Беркань В.О., Рахимов М.Н. Исследование смазывающей способности линейных алканов, алкенов и аренов // Нефтегазовое дело. – 2015. – Т.13, №4. – С.178-180.
6. Neamtu C., Stepan E., Plesu V., Bozga G., Tuluc A. Synthesis and Characterization of New Solketal Alkylesters Usable as Diesel Biobased Fuel Additives // Rev. Chim. – 2019. – V.70, №4. – Pp.1167-1172.
7. Samoilov V., Ni D., Goncharova A., Zarezin D., Kniazeva M., Ladesov A., Maximov A. Bio-Based Solvents and Gasoline Components from Renewable 2,3-Butanediol and 1,2-Propanediol: Synthesis and Characterization // Molecules. – 2020. – V.25, №7. – P.1723.
8. Джумаев Ш.Ш., Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Шавшукова С.Ю. Синтез сложных эфиров на основе ацеталей глицерина и формалей этириала // Баш. хим. ж. – 2019. – Т.26, №2. – С.25-29.
9. Джумаев Ш.Ш., Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Злотский С.С., Спирихин Л.В. Синтез и реакции формалей полиолов // ЖОХ. – 2020. – Т.90, №1. – С.3-9.
10. ГОСТ Р ИСО 12156-1-2006. Топливо дизельное. Определение смазывающей способности на аппарате HFRR. – М.: Стандартинформ, 2006. – 12 с.

References

1. Stukanov V.A. *Osnovy teorii avtomobil'nykh dvigateley i avtomobilya* [Fundamentals of the theory of automobile engines and automobiles]. Moscow, FORUM: INFRA-M Publ., 2005, 368 p.
2. Baulin O.A. *Metody polucheniya dizel'nykh topliv s uluchshennymi ekologicheskimi pokazatelyami* [Methods for obtaining diesel fuels with improved environmental performance]. *Neftegazovoye delo* [Oil and gas business], 2007, vol.5, no.1, pp.189-192.
3. Danilov A.M. *Razrabotka i primeneniye prisadok k toplivam v 2006–2010 gg.* [Development and application of additives to fuels in 2006–2010]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and technology of fuels and oils], 2011, no.6, pp.41-50.
4. Alipov D.E., Mamlieva A.V., Berkan V.O., Baulin O.A., Rakhimov M.N. *Issledovaniye vliyaniya ortofthalatov i slozhnykh efirov na smazyvayushchuyu sposobnost' dizel'nogo topliva* [Investigation of the influence of ortho-phthalates and esters on the lubricity of diesel fuel]. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN* [Proceedings of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2016, vol.18, no.4-6, pp.1075-1079.
5. Fayzullina L.M., Belyakov V.M., Mamlieva A.V., Baulin O.A., Berkan V.O., Rakhimov M.N. *Issledovaniye smazyvayushchey sposobnosti lineynykh alkanov, alkenov i arenov* [Study of the lubricity of linear alkanes, alkenes and arenes]. *Neftegazovoye delo* [Oil and gas business], 2015, vol.13, no.4, pp.178-180.
6. Neamtu C., Stepan E., Plesu V., Bozga G., Tuluc A. [Synthesis and Characterization of New Solketal Alkylesters Usable as Diesel Biobased Fuel Additives]. *Rev. Chim.*, 2019, vol.70, no.4, pp.1167-1172.
7. Samoilov V., Ni D., Goncharova A., Zarezin D., Kniazeva M., Ladesov A., Maximov A. [Bio-Based Solvents and Gasoline Components from Renewable 2,3-Butanediol and 1,2-Propanediol: Synthesis and Characterization]. *Molecules*, 2020, vol.25, no.7, p.1723.
8. Dzhumaev Sh.Sh., Raskildina G.Z., Borisova Yu.G., Shavshukova S.Yu. *Sintez slozhnykh efirov na osnove atsetaley glitserina i formaley etriola* [Synthesis of esters based on acetals of glycerol and formals of etriol]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2019, vol.26, no.2, pp.25-29.
9. Dzhumaev Sh.Sh., Raskildina G.Z., Borisova Yu.G., Zlotsky S.S., Spirikhin L.V. [Synthesis and reactions of formal polyols]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2020, vol. 90, no. 1, pp.3-9.
10. State Standart RF R ISO 12156-1-2006. Diesel fuel. Determination of lubricity on the apparatus HFRR. Moscow, Standartinform Publ., 2006, 12 p.

А. С. Аяшева (асп.¹, рук. отд.²)^{1,2}, Е. В. Пояркова (д.т.н., доц., зав. каф.)¹

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ОКСИДА МАГНИЯ ПРИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ МАГНЕЗИАЛЬНОГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

¹ Оренбургский государственный университет, кафедра механики материалов, конструкций и машин
460018, г. Оренбург, пр. Победы, 13; e-mail: mmkm@mail.osu.ru

² ООО «ЭКСИС», отдел новых и химических технологий
462781, Оренбургская области, г. Ясный, ул. Ленина, д. 7, оф. 311; e-mail: kalmykova.a.c@yandex.ru

A. S. Ayasheva^{1,2}, E. V. Poyarkova¹

EXTRACTION OF MAGNESIUM OXIDE DURING THE LEACHING OF MAGNESIAN RAW WITH THE USE OF CARBONIC ACID

¹ Orenburg State University

13, Pobedy Str., 460018, Orenburg, Russia; e-mail: mmkm@mail.osu.ru

² «EXIS» LLC

7, Lenina Str., 462781, Yasnyi, Russia; e-mail: kalmykova.a.c@yandex.ru

Процесс подготовки минерального сырья играет ключевую роль в комплексной переработке руд и оказывает существенное влияние на качество и выход готового продукта. В статье рассматривается влияние технологических параметров термической обработки магнезильного сырья различной природы на количественные показатели оксида магния при получении его в лабораторных условиях. Определены оптимальные температуры и продолжительность обжига исходных природных минеральных материалов – магнезита, доломита и серпентинита и установлено, что факторами, влияющими на выход готового продукта (оксида магния), являются не только время обжига, температура процесса, но также и исходный химический и минералогический состав магнезильной руды.

Ключевые слова: выщелачивание; доломит; жженая магнезия; магнезильное сырье; магнезит; оксид магния; обжиг; параметры термической обработки; прокаливание; серпентинит.

Как известно, в соответствии с прогнозом научно-технологического развития РФ на период до 2030 года и с учетом перечня критических технологий РФ¹, к приоритетным направлениям развития науки и техники относятся как рациональное природопользование, так и энергоэффективность и энергосбережение. Анализируя состояние сырьевой базы магнезильного сырья в РФ и за ее пределами и его связи с возрастающим дефицитом высокочистого оксида магния, повышение энерго-

The process of preparation of mineral raw materials plays a key role in the complex processing of ores and has a significant impact on the quality and yield of the finished product. The article considers the influence of technological parameters of heat treatment of magnesite raw materials of various nature on quantitative indicators of magnesium oxide when it is obtained in the laboratory. The optimal temperatures and duration of firing of the initial natural mineral materials – magnesite, dolomite and serpentine were determined, and it was found that the factors influencing the yield of the finished product (magnesium oxide) are not only the firing time, the process temperature, but also the initial chemical and mineralogical composition of the magnesite ore.

Key words: burnt magnesite; calcination; dolomite; firing; heat treatment parameters; leaching; magnesite raw materials; magnesite; magnesium oxide; serpentine.

эффективности технологического процесса его извлечения из магнезильного сырья различной природы и побочных продуктов добывающей промышленности имеет достаточно высокий потенциал снижения энергозатрат на производство.

Требования, предъявляемые к производимому оксиду магния в мировой практике, исходят в основном от областей его применения, таких как:

- металлургическая промышленность;
- фармацевтическая и косметическая промышленности;

Дата поступления 21.12.22

- медицина;
- целлюлознобумажная промышленность;
- сельскохозяйственное производство, а также производстве кормов и различных добавок;
- кожевенная промышленность;
- резинотехническая промышленность и производство полимеров;
- производство огнеупоров;
- изготовление буровых растворов и др.

Согласно аналитическим обзорам о применении оксида магния ^{2–6} в различных сферах, были выделены основные группы, согласно которым основные объемы производимого продукта оксида магния потребляются в металлургической, резинотехнической и огнеупорной промышленности. Области применения оксида магния достаточно разнообразны, при этом потенциал расширения номенклатуры магнезиальных материалов далеко не исчерпан и для технического прогресса в выше перечисленных промышленных сферах необходимо наиболее полное использование добываемого магнезиального сырья и отходов промышленности, создание комплексных энергосберегающих технологий и производств.

В настоящее время известно более 60 минералов, содержащих магний в своем составе, и наибольшее содержание этого металла наблюдается в магнезите (MgCO_3), брусите ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), доломите ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), бишофите ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), серпентините ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) ^{2, 3, 5–8}. Основные виды магнезиального сырья представлены на рис. 1.

Наиболее распространенным и доступным видом сырья для получения жженой магнезии является магнезит ^{9, 10}.

При извлечении оксида магния используют различные технологии, но наибольшее распространение получили: солянокислотный способ, аммонийный способ и бикарбонатный способ ¹¹.

Предлагаемые способы выщелачивания MgO с использованием сильных минеральных кислот (H_2SO_4 , HCl , HNO_3) непригодны как с экономической, так и экологической точки зрения ¹². Несмотря на то, что технологий получения оксида магния достаточно много, в их большинстве главным этапом получения ценного продукта выступает процесс обжига.

Известно, что магнезия бывает трех видов, и в зависимости от температуры обжига она подразделяется:

- обожженная каустическая магнезия ($600\text{--}900^\circ\text{C}$);
- мертво обожженная магнезия ($900\text{--}1500^\circ\text{C}$);
- плавленная магнезия или периклаз ($1500\text{--}2000^\circ\text{C}$).

В этой связи, оксид магния по активности может быть активным (легким) и неактивным (тяжелым). Чаще всего используется активный оксид магния в качестве наполнителя для резин, адгезивов, пластических масс, полимеров, в качестве стабилизаторов при производстве хлоропреновых каучуков, рафинирующих присадок органических растворителей, в фармацевтической, фармакопейной и пищевой промышленности, в производстве катализаторов, специальной керамики, специальных стекол (линз фото-, кино-, астрообъективов), в производстве магнезиальных цементов и других магнийсодержащих материалов ¹³.

По описанию многих технологий получения оксида магния необходимо вести обжиг сырья в умеренных температурах от 500 до 1000°C , а затем производить измельчение обожженного материала. Выход и качество получаемой жженой магнезии напрямую зависит от вида и состава сырья, от параметров обжига (температуры и времени), а также от дальнейшей механоактивации исходного материала ⁴.

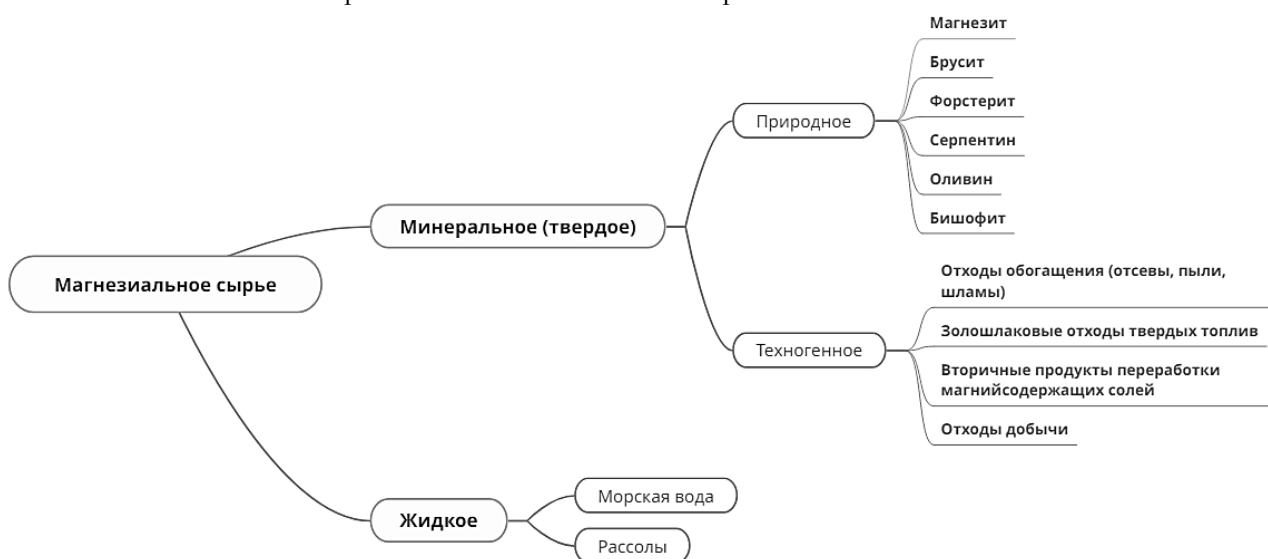


Рис. 1. Основные виды магнезиального сырья

Важной характеристикой является реакционная способность оксида магния, которая имеет высокие показатели именно у активного MgO . Определить реакционную способность магнезии можно, проанализировав такие показатели, как удельная поверхность, активность по иодному числу, активность по лимонному числу, активность по уксусному числу, типичная реакционная способность¹⁴.

В связи с известной зависимостью выхода и качества готового продукта от параметров исходных манипуляций с сырьем, целью настоящей работы являлось исследование влияния параметров термической обработки на выход готового продукта из разных видов магнезильного сырья при выщелачивании оксида магния с использованием угольной кислоты.

Материалы и методы

В рамках достижения цели исследования в настоящей работе были использованы образцы руд магнезита Халиловского месторождения, доломита Саткинского месторождения и серпентинита Киембаевского месторождения, химический состав которых представлен в табл. 1–3.

Для выявления зависимости выхода оксида магния от параметров термической обработки (ТО) был использован способ получения жженой магнезии карбонатным выщелачиванием из природных магнезильных материалов, представленных на рис. 2.

В работе было задействовано следующее лабораторное оборудование: электропечь сопротивления SNOL 15/1100, электропечь сопротивления низкотемпературная SNOL 58/350; дробилка валковая лабораторная ДГ 200*125; измельчитель вибрационный ИВ-4, весы лабораторные электронные СЕ и лабораторный реактор РВДС 1-1000.

В табл. 1–3 представлены также и результаты влияния термической обработки (прокаливания) на изменение химического состава магнезильных пород трех различных месторождений. Эффект от ТО выражен в нахождении отношения содержания (в %) каждого из оксидов как компонента руды в прокаленном состоянии к процентному содержанию этого же оксида в сырой руде и обозначен в таблице стрелками ($\uparrow$ – повышение, $\downarrow$ – понижение содержания оксида).

Анализ табличных данных позволил сделать некоторые заключения:

– термическая обработка руды магнезита Халиловского месторождения способствует увеличению в ее составе оксида магния более чем в 2.5 раза, тогда как содержание остальных компонентов руды в виде основных и кислотных оксидов

увеличивается достаточно равномерно (примерно в 1.97 раза). Ввиду того, что Халиловский магнезит представлен аморфной скрыто-кристаллической разновидностью $MgCO_3$ и отличается наличием серпентинизированных магнезитов¹⁵, повышение содержания оксида кремния SiO_2 в химическом составе данной гидромагнезильной породы становится закономерным;



а: слева – исходная руда; справа – обожженная при 700 °С и измельченная до 140 мкм



б: слева – исходная руда; справа – обожженная при 900 °С и измельченная менее 140 мкм



в: слева – исходная руда; справа – обожженная при 700 °С и измельченная менее 140 мкм

Рис. 2. Внешний вид магнезильных материалов: а – магнезит Халиловского месторождения; б – доломит Саткинского месторождения; в – серпентинит Киембаевского месторождения

– прокаливаемость доломита Саткинского месторождения позволяет в большей степени повысить процентное соотношение оксида магния в составе руды (в 2.8 раза) за счет изменения содержания других компонентов. Так, содержание кис-

Таблица 1

Средний состав руд Халиловского месторождения магнезита (Оренбургская область)

Состояние руды	Содержание оксидов, %									
	MgO		Al ₂ O ₃		SiO ₂		CaO		Fe ₂ O ₃	
Сырое	40.34	↑2.556	0.31	↑1.968	2.39	↑1.971	2.55	↑1.972	0.95	↑1.968
Прокаленное	87.80		0.61		4.71		5.03		1.87	

Таблица 2

Средний состав руд Саткинского месторождения доломита (Челябинская область)

Состояние руды	Содержание оксидов, %									
	MgO		Al ₂ O ₃		SiO ₂		CaO		Fe ₂ O ₃	
Сырое	23.7	↑2.838	0.47	↓3.917	2.30	↑1.478	26.03	↑1.183	0.52	↑4.231
Прокаленное	67.27		0.12		3.40		30.80		2.20	

Таблица 3

Средний состав руд Киембаевского месторождения серпентинита (Оренбургская область)

Состояние руды	Содержание оксидов, %									
	MgO		Al ₂ O ₃		SiO ₂		CaO		Fe ₂ O ₃	
Сырое	38.39	↑1.204	0.6	↑4.1	33.66	↑1.094	1.45	↑1.483	7.53	↑1.186
Прокаленное	46.24		2.46		36.84		2.15		8.93	

Таблица 4

Роль компонентов магнезиальных пород различной природы в формировании свойств руды

Месторождение (магнезиальная порода)	Наличие ТО	Основность по магнию MgO/ SiO ₂	Основность по кальцию CaO/ SiO ₂	Суммарное содержание основных оксидов MgO + CaO	Суммарное содержание кислотных оксидов SiO ₂ + Al ₂ O ₃	Поглотительная способность руды (MgO + CaO) / (SiO ₂ + Al ₂ O ₃)
Халиловское (магнезит)	-	16.879	1.067	42.89	2.70	15.885
	+	18.641	1.068	91.83	5.32	17.261
Саткинское (доломит)	-	10.304	11.317	49.73	2.77	17.953
	+	19.785	9.058	98.07	3.52	27.861
Киембаевское (серпентинит)	-	1.141	0.043	39.84	34.26	1.163
	+	1.255	0.058	48.39	39.30	1.231

лотных оксидов в руде при термической обработке изменяется в среднем в 4 раза (корунд Al₂O₃ значительно уменьшается, а гематит Fe₂O₃ увеличивается);

– термическая обработка серпентинита Киембаевского месторождения повышает содержание оксида магния в прокаленной руде в среднем на 20%, тогда как увеличение процентного содержания кислотных оксидов существенно разнится. Содержание корунда Al₂O₃ в составе прокаленной руды изменяется в 4 раза, а диоксида кремния SiO₂ (и без того являющегося преобладающим компонентом данной магнезиальной породы) не более, чем на 10%.

Повышение содержания MgO в термообработанной руде до определенного предела, зависящего от содержания других компонентов, приводит к понижению температур плавления и вязкости самой руды. При дальнейшем повышении содержания MgO как правило увеличивается как температура плавления, так и вязкость.

Вместе с тем, при подобном анализе потенциала извлечения оксида магния из природных магнезиальных материалов, необходимо оценить по-

глотительную способность руды, зависящую от ее основности, выражаемой отношением суммарного содержания в нем основных оксидов к суммарному содержанию кислотных ¹⁶.

С увеличением содержания MgO в прокаленной руде отношение CaO/SiO₂ в ней уменьшается лишь в доломите Саткинского месторождения, хотя содержание окиси кальция в нем при термическом воздействии возрастает примерно на 18%. В двух других исследуемых природных магнезиальных материалах основность по кальцию не позволяет выявить какую-либо закономерность. Так, в руде Халиловского месторождения этот показатель при термообработке колеблется лишь в пределах расчетной погрешности, а в руде Киембаевского месторождения возрастает более чем на одну треть.

Вместе с тем, японские ученые ¹⁷ еще в конце прошлого столетия доказали влияние значений MgO/SiO₂ и CaO/SiO₂ в руде на ее восстановимость и размягчение при высокой температуре. Расчет основных химико-физических величин для руд, содержащих оксид магния, из трех различных месторождений представлен в табл. 4.

Результаты и их обсуждение

Данное исследование было проведено в лабораторных условиях, продолжительность каждого эксперимента составляла 4 ч. Вся работа состояла из 3 серий испытаний, в каждой из которых для получения достоверных результатов в среднем было проведено по 20 опытов. Последовательность этапов эксперимента представлена на рис. 3.

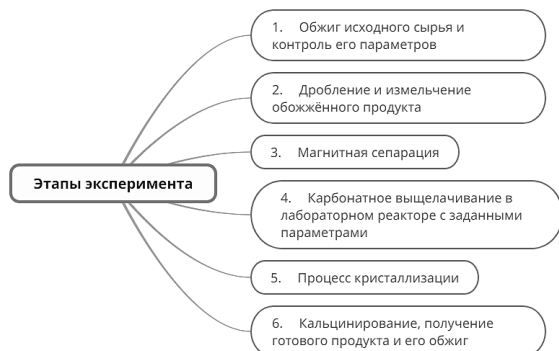


Рис. 3. Последовательность технологии переработки магнезиальных руд в лабораторных условиях

Параметры остальных этапов заданы по умолчанию, в данной статье исследованию и анализу подлежит только термическая активация.

На рис. 4 представлена зависимость выхода оксида магния, после выщелачивания с использованием угольной кислоты из магнезитового сырья Халиловского месторождения, от температуры и времени обжига.

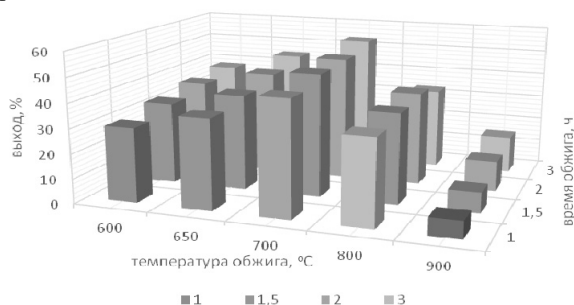


Рис. 4. Зависимость выхода оксида магния из магнезитового сырья Халиловского месторождения от температуры и времени обжига

Как видно из рис. 4, выход оксида магния максимальный при условии обжига сырья в течение 3 ч при 700 °C, что сопоставимо с результатами эксперимента¹⁴.

При обжиге Халиловской руды основным химическим процессом является его разложение на MgO и CO_2 .

Согласно термодинамическому расчету, теоретическая температура протекания этой реакции составляет 304.2 °C. Вместе с тем, многочисленными исследованиями на практике^{4, 12} установлено, что этот процесс берет начало в диапазоне темпера-

тур от 500 до 660 °C, а его пик в промышленности зафиксирован на 700 °C, при этом происходят значительные потери массы из-за удаления углекислотной части. В том случае, если реакция разложения $MgCO_3$ пройдет не в полной мере (при температурах ниже 700 °C), и останется значительное количество неразложившегося магнезита, который в свою очередь не обладает гидравлической активностью, то выход оксида магния существенно сократится.

При температуре, превышающей оптимальное значение, есть риск образования уже другой формы оксида магния – периклаза, который обладает низкой активностью, а это в свою очередь существенно сказывается на эффективности выщелачивания целевого продукта. К тому же дальнейшее повышение температуры увеличит затраты тепла при обжиге, что окажет влияние на экономическую сторону вопроса данного процесса.

На рис. 5 представлена зависимость выхода оксида магния из доломитового сырья Саткинского месторождения от температуры и времени обжига.

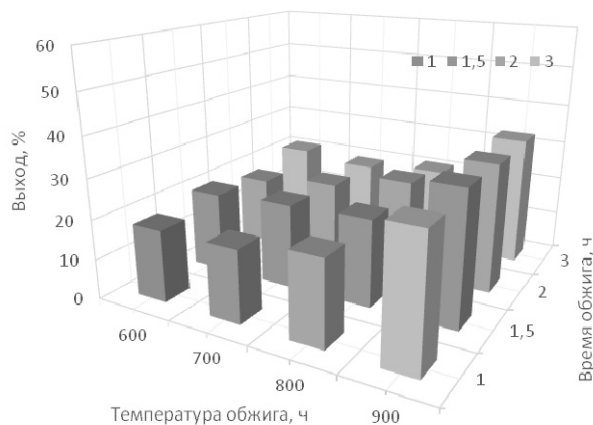


Рис. 5. Зависимость выхода оксида магния из доломитового сырья Саткинского месторождения от температуры и времени обжига

Как известно, доломит является самой распространенной высокомагнезиальной и перспективной рудой для добычи оксида магния. В отличие от магнезита доломитовая руда подвергается при обжиге разложению в два этапа: на первом этапе декарбонизации образуется оксид магния и карбонат кальция, на втором уже получается оксид кальция. По этой причине параметры термической активации должны выдерживаться максимально точно.

Достаточно подробный анализ процесса термической диссоциации представлен в¹⁸, согласно которому разложение $MgCO_3$ происходит в интервале температур от 700 до 870 °C, а $CaCO_3$ начинает диссоциировать лишь от температуры

820 °С и заканчивается процесс при 1000 °С. Процесс разложения кальция и магния во многом зависит от кристаллического строения породы, содержания в ней карбоната магния и наличия вида и количества примесей^{12, 19}. Таким образом, для предотвращения разложения оксида кальция и перехода его в фильтрат процесс термической активации не должен превышать 870 °С, а обжиг при температуре ниже 700 °С нецелесообразен ввиду неполного разложения оксида магния, а значит низкого выхода готового продукта²⁰.

Анализ рис. 5 подтверждает результаты других ученых о подборе термической обработки доломитового сырья. Наибольший выход оксида магния получен после обжига сырья при 890 °С в течение 1,5 ч.

Следующим этапом была проведена серия опытов с получением оксида магния из серпентинита Кiemбаевского месторождения. На рис. 6 приведена зависимость выхода оксида магния от температуры и времени обжига.

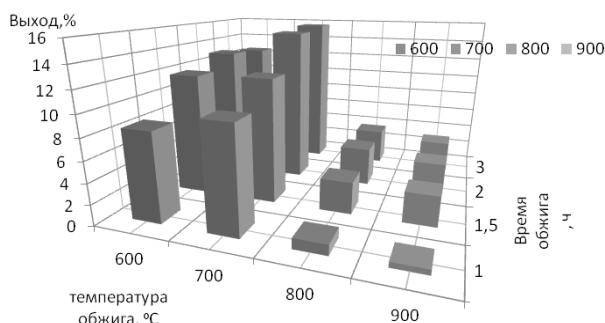


Рис. 6. Зависимость выхода оксида магния из серпентинита Кiemбаевского месторождения от температуры и времени обжига

Несмотря на сложный состав серпентинитовой руды, при определенных параметрах ее термической обработки и некоторых манипуляций, возможно получить оксид магния с достаточно хорошим выходом готового продукта.

В данной серии экспериментов, подготовленные образцы руды были подвергнуты обжигу в интервале температур от 600 до 900 °С. Результаты экспериментов представлены на рис. 6. Следует отметить, что аналогично результатам, представленным в⁴, обжиг породы приводит к изменению окраски от серого до светло коричневого (рис. 2). Этот процесс связан с перекристаллизацией и окислением железосодержащих минералов.

Согласно²¹, при нагреве до 500 °С структура хризотила не претерпевает никаких изменений, что также подтверждается результатами рентгенофазового анализа. Процесс потери кристалличности начинается от 600 °С и полностью переходит в аморфное состояние при 725 °С, а уже дальнейший нагрев до 800 °С приводит к формирова-

нию форстерита (рис. 7), устойчивого к действию кислот, и соответственно, к снижению выхода целевого продукта.

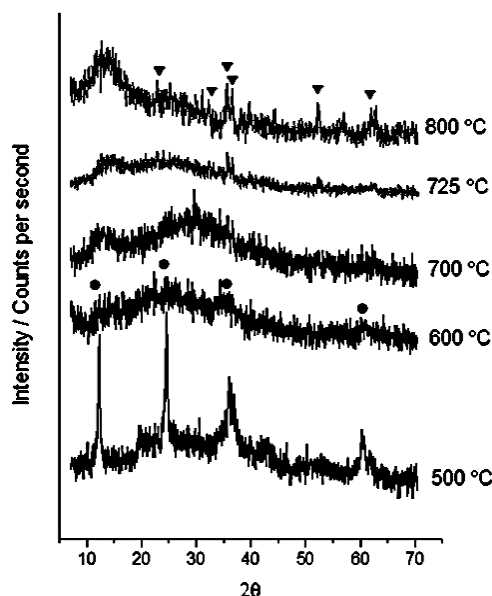


Рис. 7. Дифрактограммы термообработанного образца серпентинита

Учитывая результаты на рис. 6, установлено, что термическую обработку исходного материала необходимо проводить при температуре 700 °С в течение 3 ч.

Анализ поверхностных диаграмм (рис. 4–6) и выявление в каждой из них ряда с наилучшими показателями для определенной руды из исследуемых в настоящей работе природных магнезиальных материалов, позволили обобщить результат в виде графика, представленного на рис. 8.

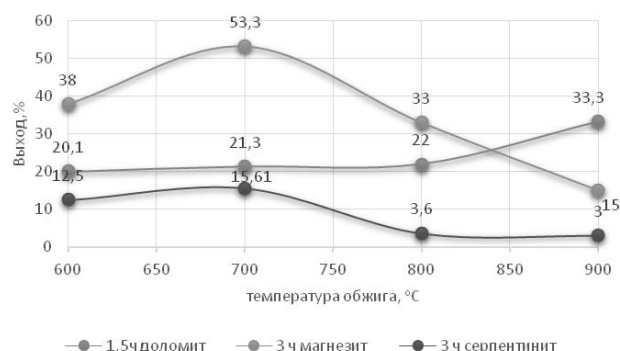


Рис. 8. Зависимость выхода оксида магния от температуры термической обработки при оптимальном времени обжига (для каждого вида сырья)

Обобщая результаты экспериментов, установлено, что факторами, влияющими на выход готового продукта – оксида магния, являются не только время обжига, температура процесса, но так же и исходный химический и минералогический состав магнезиальной руды.

Оценивая возможности организации производства по добыче оксида магния, необходимо учитывать все параметры, влияющие на рентабельность и экономический эффект: стоимость исходного сырья; выход готового продукта и его качество; тепловые и энергетические затраты; доступность сырья; концентрацию суспензии, подлежащую выщелачиванию, продолжительность процесса и другие.

Таким образом, подбор оптимальных температур термической обработки исходного магнезительного сырья существенно сказывается на выходе оксида магния, как целевого и востребованного

продукта; выход готового продукта MgO зависит от времени и температуры обжига руды; выход оксида магния из доломитового и магнезитового сырья также зависит от химического и минералогического состава исходной руды; процесс термообработки серпентинита Кiemбаевского месторождения не сопровождается образованием низкотемпературного форстерита, который формируется при температуре 800 °C за счет миграции большого количества ортосиликатных единиц. Оптимальным является режим активации при 700 °C и продолжительности 3 ч.

Литература

1. Указ Президента РФ от 07.07.2011 №899 «Об утверждении приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации и перечня критических технологий Российской Федерации». Режим доступа: <http://www.kremlin.ru/acts/bank/33514>.
2. Осадченко И.М., Лябин М.П., Романовская А.Д. Оксид магния: свойства, методы получения и применения // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 11: Естественные науки. – 2018. – №3. – С. 5-14.
3. Еремин Н.И. Неметаллические полезные ископаемые. – М.: Изд-во МГУ им. М.В. Ломоносова, 2007. – 459 с.
4. Аверин Г.Ф., Черных Т.Н., Орлов А.А. и др. Выявление возможности использования магнезиальных отходов ГОК для производства вяжущих // Строительные материалы. – 2017. – №5. – С.86-89.
5. Щербакова Т.А., Шевелев А.И. Сырьевая база магнезита России и перспективы ее развития // Георесурсы. – 2016. – №1. – С.75-78.
6. Масалимов А.В., Смирнов А.Н., Орехова Н.Н. и др. Состояние сырьевой базы для обнаружения перспективных источников получения оксида магния в процессах обогащения // Вестник Забайкальского государственного университета. – 2021. – Т.27, №3. – С.16-25.
7. Адылов Д.К., Мирзаев А.У., Турдалиев У.М. и др. Комплексная переработка доломита // Горный вестник Узбекистана. – 2019. – №2. – С.80-82.
8. Белоусов М.В., Сироткин С.А., Ракипов Д.Ф. Технико-экономические особенности производства магния в России // Цветные металлы. – 2014. – №1 (853). – С.16-20.
9. Мирюк О.А. Перспективы использования отходов в технологии магнезиальных строительных материалов // Наука и мир. – 2014. – Т.1, №11(15). – С.41-48.
10. Обзор рынка магнезиального сырья (магнезита и брусита) и магнезитовых порошков в СНГ. – М.: ИнфоМайн, 2011. – 137 с.
11. Урванцев А.И., Кашеев И.Д. Обогащение магнезита сухим способом // Новые огнеупоры. – 2012. – №4. – С.12-15.
12. Клочковский С.П., Смирнов А.Н., Савченко И.А. и др. Физико-химические основы комплексной переработки высокомагнезиальных сидеритовых руд

References

1. Decree of the President of the Russian Federation of 07.07.2011 No.899 «On Approval of Priority Directions for the Development of Science, Technology and Engineering in the Russian Federation and the List of Critical Technologies of the Russian Federation». <http://www.kremlin.ru/acts/bank/33514>.
2. Osadchenko I.M., Lyabin M.P., Romanovskova A.D. *Oksid magniya: svoystva, metody polucheniya i primeneniya* [Magnesium oxide: properties, methods of obtaining and application] *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 11: Estestvennyye nauki* [Bulletin of the Volgograd State University. Series 11: Natural Sciences], 2018, no.3, pp.5-14.
3. Eremin N.I. *Nemetallicheskiye poleznyye iskopayemye* [Non-metallic minerals]. Moscow, Publishing House of Moscow State University M.V. Lomonosov, 2007, 459 p.
4. Averin G.F., Chernykh T.N., Orlov A.A. i dr. *Vyyavleniye vozmozhnosti ispol'zovaniya magnezial'nykh otkhodov GOK dlya proizvodstva vyazhushchikh* [Identification of the possibility of using magnesite waste from mining and processing plants for the production of binders]. *Stroitel'nyye materialy* [Construction Materials], 2017, no.5, pp.86-89.
5. Shcherbakova T.A., Shevelev A.I. *Syr'yevaya baza magnezita Rossii i perspektivy yeye razvitiya* [Raw material base of magnesite in Russia and prospects for its development]. *Georesursy* [Georesources]. – 2016. – №1. – S.75-78.
6. Masalimov A.V., Smirnov A.N., Orekhova N.N. i dr. *Sostoyaniye syr'yevoy bazy dlya obnaruzheniya perspektivnykh istochnikov polucheniya oksida magniya v protsessakh obogashcheniya* [The state of the raw material base for the discovery of promising sources of magnesium oxide production in enrichment processes]. *Vestnik Zabaykalskogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of the Transbaikal State University], 2021, vol.27, no.3, pp.16-25.
7. Adylov D.K., Mirzayev A.U., Turdaliyev U.M. i dr. *Kompleksnaya pererabotka dolomita* [Complex processing of dolomite]. *Gornyy vestnik Uzbekistana* [Mining Bulletin of Uzbekistan], 2019, no.2, pp.80-82.
8. Belousov M.V., Sirotkin S.A., Rakipov D.F. *Tekhniko-ekonomicheskiye osobennosti proizvodstva magniya v Rossii* [Technical and economic features of magnesium production in Russia]. *Tsvetnyye metally* [Non-ferrous metals], 2014, no.1 (853), pp.16-20.
9. Miryuk O.A. *Perspektivy ispol'zovaniya otkhodov v tekhnologii magnezial'nykh stroitel'nykh materialov* [Prospects for the use of waste in the technology of magnesian building materials]. *Nauka i mir* [Science and the world], 2014, vol.1, no.11(15), pp.41-48.

- Бакальского месторождения // Известия Самарского научного центра РАН. – 2014. – Т.16, №4(3). – С.572-575.
13. Патент РФ №2690808С1. Активный высокочистый оксид магния и способ его производства / Е.П. Гордон, А.В. Коротченко, Н.И. Левченко и др. // Б.И. – 2019. – №1.
14. Turchin M.Y., Masalimov A.V., Smirnov A.N., Grishin I.A. Highly reactive magnesia production: modeling and experiment // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2019. – Т.60, №3. – С.254-257.
15. Митина Н.А., Лотов В.А. Исследование изменения фазового состава, свойств и гидравлической активности при термической обработке магнезиальных материалов // *Новые огнеупоры*. – 2017. – №6. – С.53-59.
16. Тимофеева А.С., Никитченко Т.В., Кожухов А.А. Роль оксида магния в формировании физико-химических и металлургических свойств железорудных окатышей // *Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации*. – 2018. – №5. – С.23-27.
17. Юсфин Ю.С., Бакумова Н.Б., Базилевич Т.Н. и др. Влияние состава связки в окатышах на их свойства // *Известия вузов. Черная металлургия*. – 1986. – №9. – С.7-10.
18. Некрасова Г.Н., Кузьменков Д.М. Исследование термохимических превращений доломита месторождения «Руба» // *Труды БГТУ*. – 2018. – Серия 2, №2. – С.10-15.
19. Аксельрод Л.М., Турчин М.И., Назмиев М.Ю. Обогащение магнезита Саткинского месторождения рентгенотрасмиссионным методом // *Новые огнеупоры*. – 2016. – №3. – С.21-22.
20. Аксельрод Л.М. Развитие огнеупорной отрасли - отклик на запросы потребителей // *Новые огнеупоры*. – 2013. – №3. – С.107-122.
21. Кременецкая И.П., Иванова Т.К., Зулумян Н.О. и др. Исследование термического разложения хризотила Халиловского месторождения // *Труды Кольского научного центра РАН*. – 2018. – Т.9, №2. – С.852-856.
10. *Obzor rynku magnezial'nogo syr'ya (magnezita i brusita) i magnezitovykh poroshkov v SNG* [Overview of the market of magnesia raw materials (magnesite and brucite) and magnesite powders in the CIS]. Moscow, InfoMayn Publ., 2011, 137 p.
11. Urvantsev A.I., Kashcheyev I.D. *Obogashcheniye magnezita sukhim sposobom* [Enrichment of magnesite by dry method]. *Novyye ognepory* [Novye refractories], 2012, no.4, pp.12-15.
12. Klochkovskiy S.P., Smirnov A.N., Savchenko I.A. i dr. *Fiziko-khimicheskiye osnovy kompleksnoy pererabotki vysokomagnezial'nykh sideritovykh rud Bakal'skogo mestorozhdeniya* [Physical and chemical bases of complex processing of high-magnesian siderite ores of the Bakalskoye deposit]. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN* [Proceedings of the Samara Scientific Center of the RAS], 2014, vol.16, no.4(3), pp.572-575.
13. Gordon E.P., Korotchenko A.V., Levchenko N.I. *Aktivnyy vysokochistyy oksid magniya i sposob yego proizvodstva* [Active high-purity magnesium oxide and method of its production]. Patent RF no.2690808C1, 2019.
14. Turchin M.Y., Masalimov A.V., Smirnov A.N., Grishin I.A. [Highly reactive magnesia production: modeling and experiment]. *Refractories and Industrial Ceramics*, 2019, vol.60, no.3, pp.254-257.
15. Mitina N.A., Lotov V.A. *Issledovaniye izmeneniya fazovogo sostava, svoystv i gidravlicheskoy aktivnosti pri termicheskoy obrabotke magnezial'nykh materialov* [Investigation of the change in phase composition, properties and hydraulic activity during heat treatment of magnesia materials]. *Novye ognepory* [New refractories], 2017, no.6, pp.53-59.
16. Timofeyeva A.S., Nikitchenko T.V., Kozhukhov A.A. *Rol' oksida magniya v formirovaniy fiziko-khimicheskikh i metallurgicheskikh svoystv zhelezorudnykh okatyshyey* [The role of magnesium oxide in the formation of the physicochemical and metallurgical properties of iron ore pellets]. *Chernaya metallurgiya. Byulleten' nauchno-tekhnicheskoy i ekonomicheskoy informatsii* [Ferrous metallurgy. Bulletin of Scientific, Technical and Economic Information], 2018, no.5, pp.23-27.
17. Yusfin Yu.S., Bakumova N.B., Bazilevich T.N. i dr. *Vliyaniye sostava svyazki v okatyshakh na ikh svoystva* [Influence of binder composition in pellets on their properties]. *Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya* [News of higher educational institutions. Ferrous metallurgy], 1986, no.9, pp.7-10.
18. Nekrasova G.N., Kuz'menkov D.M. *Issledovaniye termokhimicheskikh prevrashcheniy dolomita mestorozhdeniya «Ruba»* [Study of thermochemical transformations of dolomite from the Ruba deposit] *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2018, ser. 2, no.2, pp.10-15.
19. Aksel'rod L.M., Turchin M.I., Nazmiyev M.Yu. *Obogashcheniye magnezita Satkinskogo mestorozhdeniya rentgenotrasmissionnym metodom* [Enrichment of magnesite of the Satka deposit by X-ray transmission method]. *Novyye ognepory* [New refractories], 2016, no.3, pp.21-22.
20. Aksel'rod L.M. *Razvitiye ognepornoy otrasli – otklik na zaprosy potrebiteley* [Development of the refractory industry – a response to consumer requests]. *Novyye ognepory* [New refractories], 2013, no.3, pp.107-122.
21. Kremenetskaya I.P., Ivanova T.K., Zulumyan N.O. i dr. *Issledovaniye termicheskogo razlozheniya khризотила Khalilovskogo mestorozhdeniya* [Study of thermal decomposition of chrysotile of the Khalilov deposit]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN* [Proceedings of the Kola Science Center of the RAS], 2018, vol.9, no.2, pp.852-856.

А. А. Бронникова (инж. ¹, магистрант ²) ^{1,2}, А. В. Курочкин (к.х.н., зам. ген. дир.) ¹,
А. С. Борисова (рук. гр.) ¹, С. Р. Хафизова (к.х.н., доц.) ²

ОПТИМИЗАЦИЯ СТЕПЕНИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА ПРИ ПРОМЫСЛОВОЙ ПОДГОТОВКЕ

¹ ООО Научно-исследовательский и проектный институт «ПЕГАЗ»,
комплексного отдела департамента инжиниринга и комплексного проектирования
450077, г. Уфа, ул. Пл. Верхнеторговая, 6; e-mail: 01kav@pegaz.ru

² Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра «Газохимия и моделирование химико-технологических процессов»
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: bronnikova_a.a@mail.ru

A. A. Bronnikova ^{1,2}, A. V. Kurochkin ¹, A. S. Borisova ¹, S. R. Khafizova ²

OPTIMIZATION OF THE DEGREE OF RECOVERY OF HEAVY COMPONENTS FROM ASSOCIATED PETROLEUM GAS DURING FIELD TREATMENT

¹ R&D Institute «PEGAZ» LLC
6, Verkhnetorgovaya Ploshchad Str., 450077, Ufa, Russia; e-mail: 01kav@pegaz.ru

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

Рассмотрены разработанные в ООО НИПИ «ПЕГАЗ» технические решения по блоку отбензинивания попутного нефтяного газа (ПНГ) для его предварительной промысловой подготовки. Для решения задач обеспечения стабильной работы маслозаполненного компрессора и беспробковой транспортировки ПНГ на переработку, снижения потерь нефти за счет возврата легких фракций нефти на установку комплексной подготовки нефти (УКПН), предотвращения при этом накопления пропана и изобутана в цикле УКПН $\leftrightarrow$ блок отбензинивания (углеводородный конденсат) был определен оптимальный диапазон извлечения тяжелых компонентов из попутного нефтяного газа, поступающего с УКПН на блок отбензинивания ПНГ. Обсуждается вариант аппаратно-технологического оформления процесса с предварительным охлаждением, доохлаждением с помощью холодильной машины и стабилизацией конденсата в колонне, который обеспечивает выполнение задачи извлечения легких фракций из ПНГ с наибольшей эффективностью: минимальным набором оборудования и наименьшими энергозатратами. Предусмотрено использование имеющихся на площадке возможностей предварительного охлаждения обратной водой для снижения мощности холодильного оборудования. Для выбранного варианта аппаратного оформления проведена оптимизация технологических параметров: температура куба и нагрузка

This article discusses the technical solutions for the associated petroleum gas (APG) topping unit, developed at R&D Institute «PEGAZ» LLC, which are proposed to be used for preliminary field preparation of APG. The following tasks were set: ensuring stable operation of the oil-filled compressor and plug-free transportation of APG for processing, reducing oil losses by returning light oil fractions to the complex oil treatment plant (COTP), while preventing the accumulation of propane and isobutane in the COTP $\leftrightarrow$ cycle unit toppings (hydrocarbon condensate). To achieve the stated goals, the optimal range for the extraction of heavy components from associated petroleum gas supplied from the COTP to the APG topping unit was determined. This article discusses a variant of the hardware and technological design of the process, with pre-cooling, after-cooling with the help of a refrigeration machine and stabilization of the condensate in the column, which ensures the task of extracting light fractions from APG with the highest efficiency: a minimum set of equipment and the lowest energy costs. It also provides for the use of on-site pre-cooling with recycled water to reduce the capacity of the refrigeration equipment. For the selected instrumentation option, the optimization of technological parameters was carried out: the bottom temperature and the load of the heat exchange section, and the conditions were selected to ensure the

Дата поступления 10.03.23

теплообменной секции, и подобраны условия, обеспечивающие требуемую степень отбензинивания ПНГ с минимальными энергозатратами и исключаящие образование газовых гидратов. Численный эксперимент был выполнен в симуляторе технологических процессов *Aspen Hysys*. При расчетах было использовано уравнение состояния Пенга-Робинсона. Показано, что дополнительная стабилизация углеводородного конденсата, образующегося при охлаждении ПНГ, позволяет в три раза уменьшить количество пропана и изобутана, содержащегося в нем, что позволяет избежать накопления указанных углеводородов в цикле УКПН $\leftrightarrow$ блок отбензинивания (стабилизированный углеводородный конденсат). Предложенные технические решения позволяют вернуть в нефть все углеводороды C_6 и около 94% углеводородов C_5 . Результаты данной работы рекомендуются для использования при проектировании установок предварительной промысловой подготовки попутного нефтяного газа.

Ключевые слова: Aspen Hysys; газовый конденсат; извлечение C_{5+} ; моделирование; отбензинивание газа; попутный нефтяной газ; промысловая подготовка; стабилизация.

Предварительная подготовка попутного нефтяного газа (ПНГ) последних ступеней сепарации, в котором содержится большое количество тяжелых углеводородов, требуется для обеспечения стабильной работы маслозаполненного компрессора и обеспечения беспробкового режима его последующей транспортировки на газоперерабатывающий завод для переработки.

Известно, что присутствие в ПНГ углеводородов C_{5+} может препятствовать стабильной работе компрессоров из-за поглощения тяжелых компонентов компрессорным маслом, вследствие чего масло разжижается и теряет свою вязкость¹.

Также при транспортировке сжатого ПНГ к месту переработки может происходить выпадение конденсата, а также возникновение пробок в местах естественного понижения рельефа. Пробковый режим течения перекачиваемой среды вызывает вибрацию трубопроводов, износ трубопроводов и запорно-регулирующей арматуры и может привести к аварии.

Сущность предварительной промысловой подготовки ПНГ, требующейся для его безопасного компримирования и транспортировки заключается в отбензинивании ПНГ – максимальном выделении углеводородов C_{5+} (легких фракций нефти) и снижении точки росы по углеводородам. При этом обеспечивается также снижение потерь нефти за счет возврата легких фракций нефти на стадию ее подготовки. При возврате легких фракций нефти требуется предотвратить накопление пропана и изобутана в контуре циркуляции УКПН (ПНГ) $\leftrightarrow$ блок отбензинивания (углеводородный конденсат).

required degree of APG topping with minimal energy consumption, as well as guaranteeing the absence of conditions for the formation of gas hydrates. The numerical experiment was performed in the *Aspen Hysys* process simulator. In the calculations, the Peng-Robinson equation of state was used. It has been shown that additional stabilization of hydrocarbon condensate formed during APG cooling makes it possible to reduce the amount of propane and isobutane contained in it by a factor of 3. This makes it possible to avoid the accumulation of these hydrocarbons in the COTP $\leftrightarrow$ cycle topping unit (stabilized hydrocarbon condensate). At the same time, the proposed technical solutions make it possible to return almost all C_6 hydrocarbons and about 94% of C_5 hydrocarbons to oil. The results of this work are recommended for use in the design of installations for the preliminary field treatment of associated petroleum gas.

Key words: Aspen Hysys; associated petroleum gas; C_{5+} recovery; field treatment; gas condensate; gas topping; modeling; stabilization.

Предварительная промысловая подготовка газа должна осуществляться без дополнительного компримирования и при таких температурах, при которых отсутствует гидратообразование, чтобы избежать увеличения капиталоёмкости оборудования и использования ингибитора гидратообразования.

К технологии промысловой подготовки предъявляются следующие требования: простота, минимальные капитальные затраты и металлоёмкость, минимальные затраты на обслуживание, высокая надёжность и энергоэффективность.

Традиционные схемы отбензинивания ПНГ являются металлоёмкими и капиталозатратными². Например, при подготовке газа наиболее часто применяют технологию низкотемпературной сепарации (НТС) – промышленную обработку попутного нефтяного газа для извлечения из него газового конденсата и удаления влаги^{3,4}. Однако данная технология в используемом варианте требует высоких давлений и ингибиторов гидратообразования⁵, а ее основное предназначение – извлечение углеводородов C_{3+} – является капиталозатратным и не всегда нужно для решения поставленных выше задач, так как для обеспечения стабильной работы компрессоров и безопасной транспортировки не требуется удаление пропана и бутанов. Также стоит отметить, что выделение пропан-бутановой фракции (ПБФ) на промысле нецелесообразно, так как ее нельзя вернуть в нефть на УКПН (из-за высокого давления насыщенных паров) и реализовать ПБФ как товарный продукт также нет возможности из-за его небольшого количества и несоответствия требованиям нормативной продукции по качеству.

Принципиальная схема НТС представлена на рис. 1.

В данной работе рассмотрена технология предварительной промысловой подготовки ПНГ (отбензинивания), разработанная в ООО НИПИ «ПЕ-ГАЗ», при таких температуре и давлении, которые исключают возможность гидратообразования. Поэтому не требуется осушка ПНГ или ввод ингибитора, что значительно снижает капитальные затраты.

Предварительная подготовка ПНГ позволяет решить задачи снижения риска выпадения конденсата при транспортировке, избежать разжижения компрессорного масла, вернуть углеводороды C_{5+} «в голову» процесса комплексной подготовки нефти и тем самым снизить потери. Однако при большом газовом факторе возникает опасность образования рецикла газа и накопления в рецикле легких углеводородов, прежде всего изобутана и пропана. При возвращении нестабильного газового конденсата, образующегося при отбензинивании ПНГ, на первую или вторую ступень сепарации нефти пропан и бутаны не будут выводиться с газами сепарации снова вернутся на блок отбензинивания. Таким образом, имеется риск циркуляции и накопления углеводородов C_3-C_4 , что может привести к повышению нагрузки на оборудование в блоке отбензинивания, понижению эффективности его работы и даже неработоспособности блока отбензинивания.

В связи с этим в настоящей работе рассмотрено введение в технологию предварительной подготовки дополнительной ступени стабилиза-

ции газового конденсата, образующегося при охлаждении ПНГ, для того, чтобы удалить легкие компоненты и предотвратить их накопление в рецикле. В качестве оборудования для стабилизации применена неполная отпарная колонна.

Технологическая схема блока отбензинивания приведена на рис. 2.

ПНГ горячей сепарации с УКПН с температурой $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (режим «лето» существующей УКПН) и давлением 0.1 МПа поступает в сепаратор *C-1*, где отделяется водный конденсат. Далее газ поступает в водяной теплообменник *ТО-1* (опционально). Охладившийся до температуры $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ газ доохлаждается в рекуперативном теплообменнике *ТО-2* до $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, далее частично сконденсированный газ доохлаждается в холодильной машине *ХМ-1* до $1.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и сепарируется в 3-х фазном сепараторе *C-2*. Углеводородный конденсат из *C-2* насосом *H-1/1,2* подается в колонну *КС-1* со встроенным нагревателем, откуда стабилизированный газовый конденсат (СГК) насосом *H-2/1,2* с давлением 0.5 МПа подается в начало процесса подготовки нефти на УКПН. Газ стабилизации из *КС-1* совместно с отсепарированным газом из *C-2* нагревается в рекуперативном теплообменнике *ТО-1* и направляется на прием существующего компрессора *K-1/1-5*.

Температура после холодильной машины поддерживается не ниже $1.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ для предотвращения гидратообразования (расчетная температура гидратообразования при давлении 0.094 МПа составляет $0.7\text{ }^{\circ}\text{C}$).

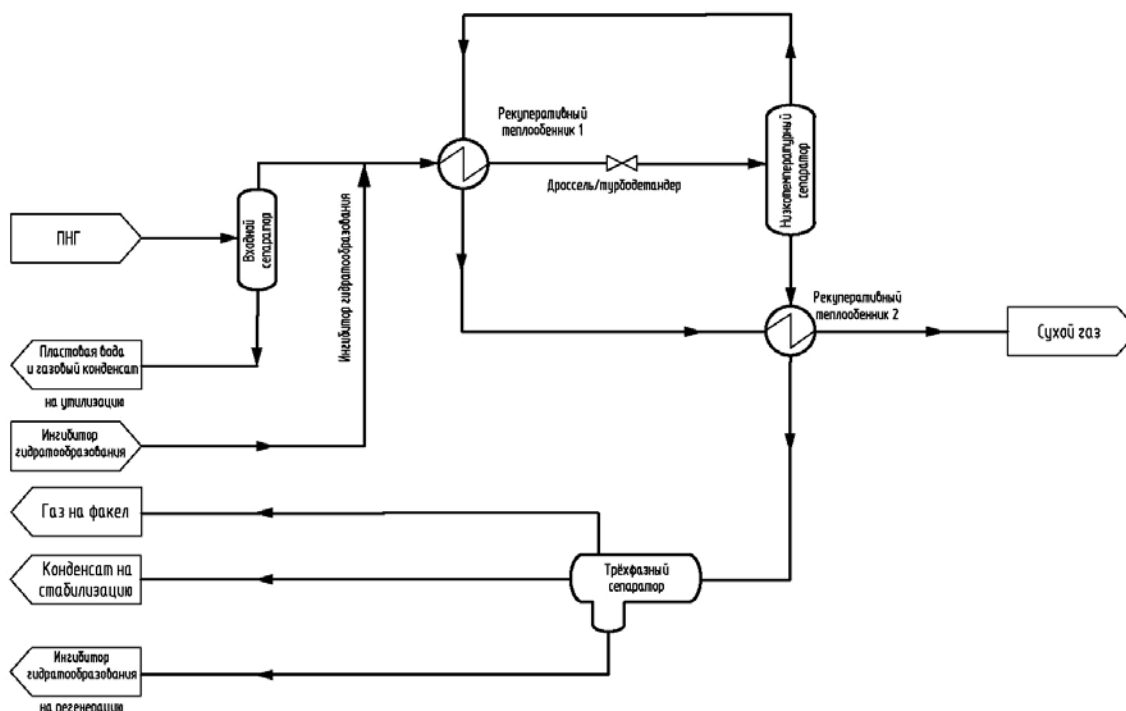


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема НТС

Таблица 1

**Состав и характеристики исходного ПНГ
(газ горячей отдувки)**

Состав ПНГ	
Компонент	Содержание, % мол.
Метан	7.03
Этан	14.15
Пропан	30.92
Изобутан	5.23
n-Бутан	16.58
Изопентан	4.96
n-Пентан	5.23
Гексан	1.78
Диоксид углерода	0.87
Кислород	0.01
Азот	1.26
Сероводород	2.12
Вода	9.86
Итого:	100.00
Характеристика ПНГ (режим «Лето»)	
Температура, °С	60
Давление, МПа (изб.)	0.1
Расход, н.м ³ /ч	5000
Характеристика ПНГ (режим «Зима»)	
Температура, °С	40
Давление, МПа (изб.)	0.1
Расход, н.м ³ /ч	5000

С целью снижения нагрузки на холодильную машину возможно применение предварительного водяного или воздушного охлаждения. В расчетной схеме была использована оборотная охлаждающая вода с параметрами: температура зимой 4 °С, летом 15 °С, давление 0.8 МПа (изб.).

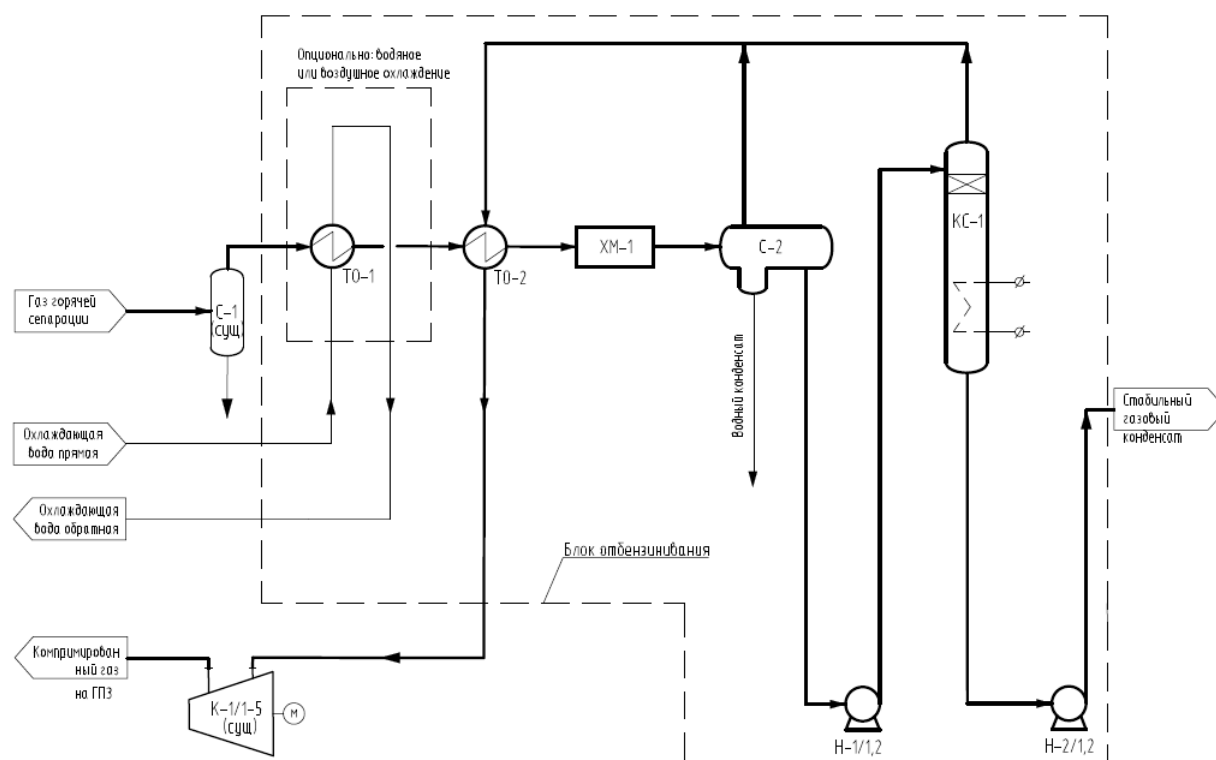
В данной работе рассмотрена предварительная промысловая подготовка попутного нефтяного газа одного из нефтегазовых месторождений Самарской области, который поступает в блок отбензинивания из сепаратора, находящегося между второй и третьей ступенью сепарации на УКПН. Состав и характеристика ПНГ приведены в табл. 1.

Методика эксперимента

На рис. 3 показана расчетная схема установки отбензинивания, которая была смоделирована в среде *Aspen Hysys*. При расчетах было использовано уравнение состояния Пенга-Робинсона. Исследования проведены в режиме «Лето», так как в этом случае нагрузка на холодильную машину будет максимальной.

Для достижения заявленных выше целей, а также для того, чтобы избежать рецикла фракций C_3 – C_4 , требуется определить оптимальный диапазон степени извлечения углеводородов C_{5+} в блоке отбензинивания ПНГ.

Степень извлечения C_{5+} рассчитывалась как отношение количества углеводородов C_{5+} , перешедших в жидкую фазу (в стабильный газовый конденсат, отводимый с низа колонны) к содержанию углеводородов C_{5+} в сырье колонны (углево-

**Рис. 2. Принципиальная технологическая схема блока отбензинивания**

дородному конденсату, отделенному в сепараторе *С-2*) в связи с тем, что углеводородный конденсат, поступающий в колонну *КС-1*, имеет постоянный состав, определяемый давлением и температурой в сепараторе *С-2*. Состав и характеристика углеводородного конденсата, поступающего в колонну *КС-1*, что соответствует степени извлечения, равной 1, приведен в табл. 2. В предварительных расчетах было установлено, что достаточное количество тарелок в колонне *КС-1* равно трем.

Таблица 2

Состав и характеристики углеводородного конденсата, поступающего в колонну КС-1

Состав углеводородного конденсата	
Компонент	Содержание, % мас.
Метан	0.03
Этан	0.83
Пропан	10.81
Изобутан	6.02
<i>n</i> -Бутан	26.15
Изопентан	18.76
<i>n</i> -Пентан	23.28
Гексан	13.91
Диоксид углерода	0.03
Кислород	0.00
Азот	0.00
Сероводород	0.17
Вода	0.00
Итого:	100.00
Характеристики углеводородного конденсата(режим «Лето»)	
Температура, °С	1.4
Давление, МПа (изб.)	0.3
Расход, кг/ч	2046.2

Анализировались следующие параметры: по-
компонентный состав конденсата и его удельный
расход, нагрузка встроенной теплообменной сек-
ции и температура куба колонны, давление насы-
щенных паров газового конденсата, удельный рас-
ход и точка росы отбензиненного газа.

При этом нагрузка на холодильную машину оставалась постоянной, независимо от степени извлечения C_{5+} .

Давление на выкиде насоса *Н-1* составляет 0.3 МПа (изб.), и этого давления достаточно, чтобы газ прошел внутренние устройства колонны, регулирующий клапан, и смешался с газом из *С-1*, где давление составляет 0.092 МПа (изб.). Давление в колонне остается постоянным и составляет 0.19 МПа (изб.) в укрепляющей части и 0.2 МПа (изб.) в кубовой части.

Результаты и их обсуждение

Степень извлечения C_{5+} в колонне *КС-1* изменялась в диапазоне от 0.7 до 0.99 при снижении температуры куба колонны от 70 до 22 °С.

На рис. 4 показана зависимость состава газового конденсата от степени извлечения C_{5+} . Состав газового конденсата представлен в виде массовых расходов индивидуальных компонентов.

Содержание тяжелых углеводородов C_{6+} в углеводородном конденсате практически не зависит степени стабилизации и изменяется в диапазоне 52–57 кг на 1000 н.м³ ПНГ, поступающего на блок отбензинивания.

Содержание пентанов в газовом конденсате изменяется незначительно и линейно: пентана 64–96 кг/(1000 н.м³), изопентана 43–76 кг/(1000 н.м³). Содержание этана, метана и азота не изменяется, так как в исследуемом диапазоне температур и давлений они находятся в газовой фазе и не попадают в стабильный газовый конденсат, а отводятся сверху колонны *K-1*.

При этом было зафиксировано значительное нелинейное изменение содержания пропана и изобутана.

Из рис. 4 следует, что можно сохранить достаточное количество тяжелых компонентов, уменьшив при этом содержание пропана и изобу-

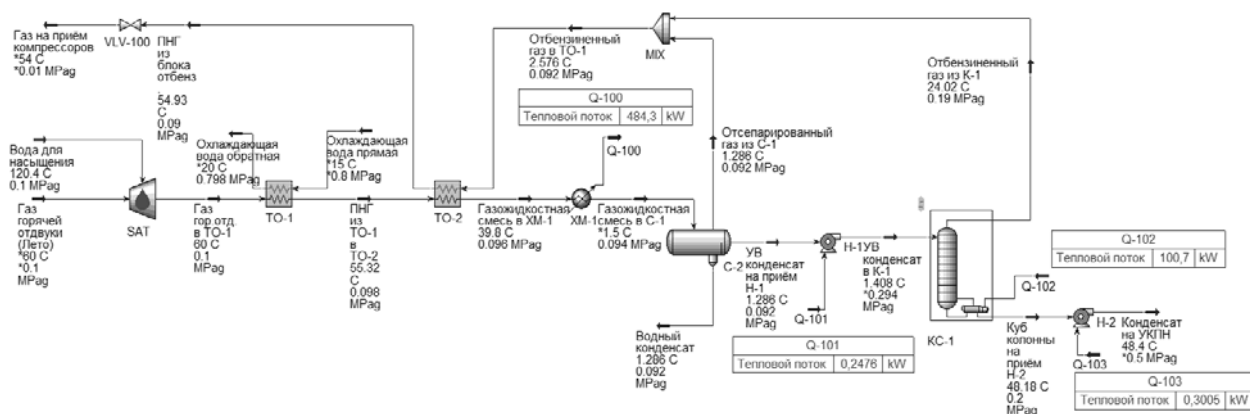


Рис. 3. Расчетная схема блока отбензинивания

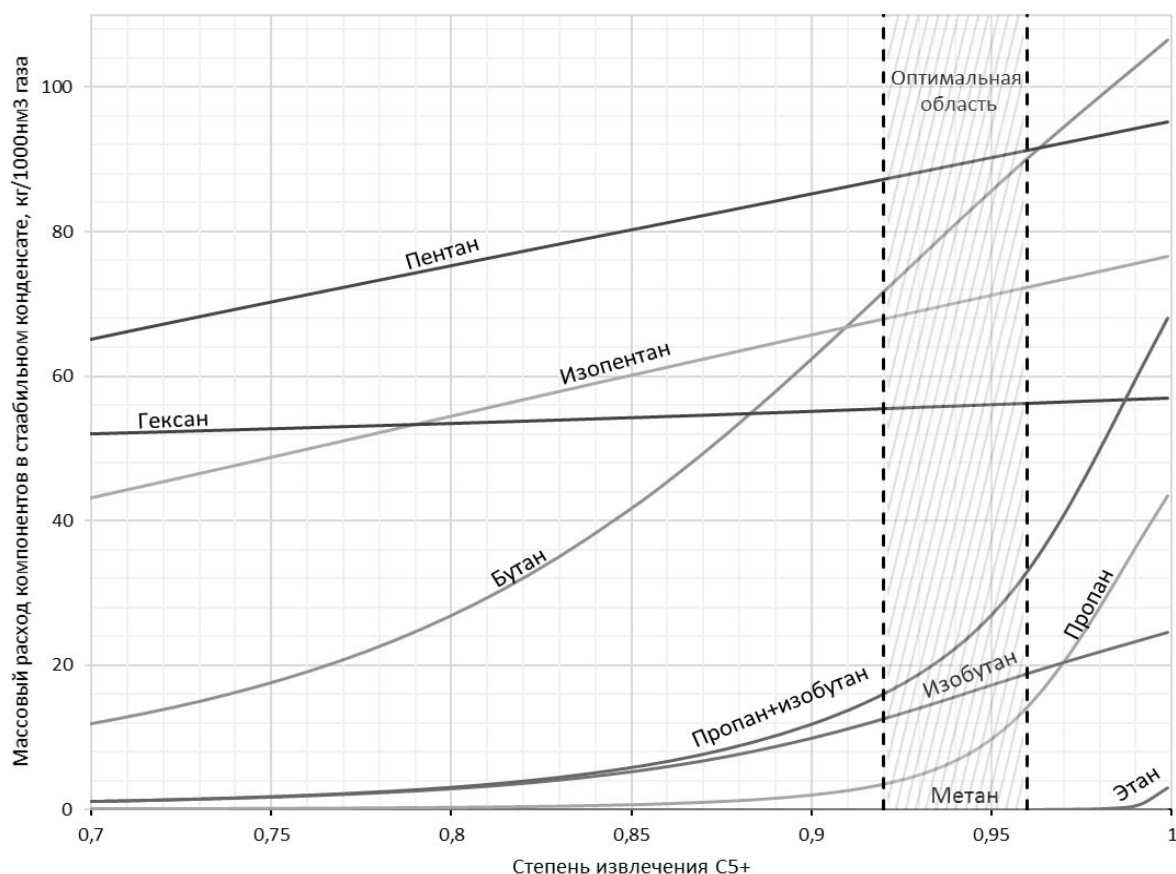


Рис. 4. Зависимость состава газового конденсата от степени извлечения C_{5+}

тана, которые могут спровоцировать накопление газа в рецикле. Выявлены условия (оптимальная область), при которых количество конденсата, выделяемого из ПНГ, максимально, а количество легких газов в составе минимально.

Колонна стабилизации позволяет в 3.3 раза снизить количество пропана и изобутана в газовом конденсате.

На рис. 5 показана зависимость температуры и удельной нагрузки теплообменной секции от степени извлечения C_{5+} . Удельная нагрузка теплообменной секции представляет собой количество теплоты, которое необходимо подвести в систему для нагрева кубовой жидкости и организации дополнительного потока паров из куба вверх по колонне КС-1, приведенное к 1000 н.м³ ПНГ, поступающего на установку.

Из рис. 5 видно, что зависимость нагрузки теплообменной секции от степени извлечения C_{5+} нелинейна. При повышении степени извлечения наблюдается уменьшение нагрузки теплообменной секции. При понижении нагрузки (температуры) увеличивается количество газового конденсата (рис. 6), но при этом он становится все менее стабильным.

Нагрузка холодильной машины остается постоянной независимо от нагрузки теплообменной

секции и степени и извлечения, и составляет 96.9 кВт/(1000 н.м³) (на рисунке не показана).

На рис. 6 показана зависимость удельного количества газового конденсата, отбензиненного ПНГ и фракции C_{5+} в составе ГК от степени извлечения C_{5+} .

Из рис. 6 видно, что количество газового конденсата в оптимальной области изменяется в диапазоне 300–344 кг/(1000 н.м³), при этом содержание фракции C_{5+} соответствует 210–220 кг/(1000 н.м³). Таким образом, удастся вернуть до 220 кг/(1000 н.м³) нефти на УКПН, что в год составит 9150 т, и снизить потери легких фракций нефти при подготовке.

На рис. 7 показана зависимость температуры точки росы по углеводородам, по воде и давление насыщенного пара (ДНП) газового конденсата от степени извлечения C_{5+} .

Точка росы по углеводородам – это температура (при заданном давлении), при которой углеводородные компоненты смеси газов начинают конденсироваться из газовой фазы. Точка росы по воде – это температура газа (при заданном давлении), при которой содержащийся в нем пар достигает состояния насыщения и начинает конденсироваться из газовой фазы. ДНП – важный физический показатель летучести жидкости. Это мак-

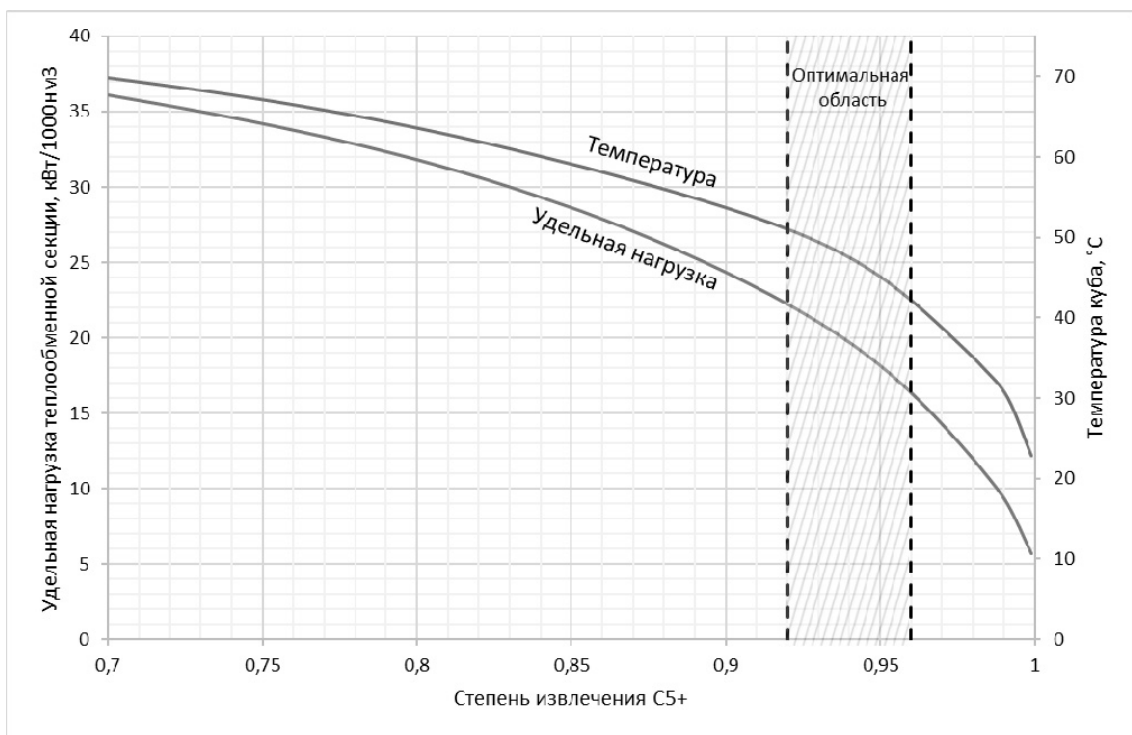


Рис. 5. Зависимость температуры и удельной нагрузки теплообменной секции от степени извлечения C_{5+}

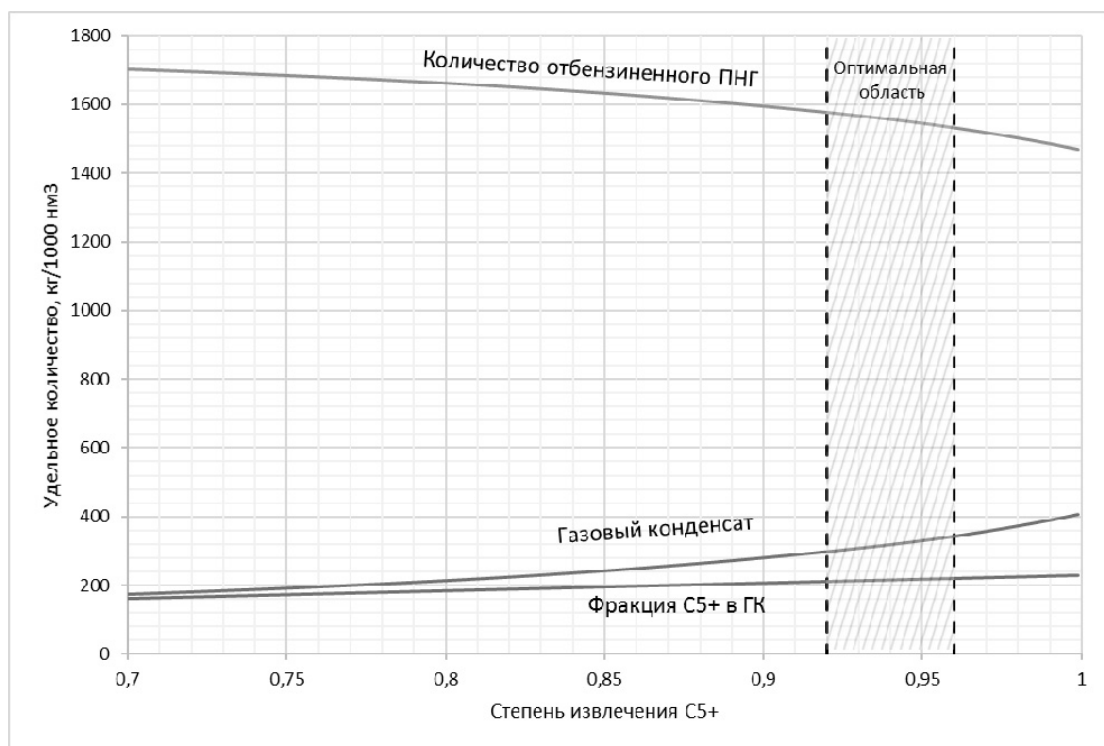


Рис. 6. Зависимость удельного количества газового конденсата, отбензиненного ПНГ и фракции C_{5+} в составе ГК от степени извлечения C_{5+}

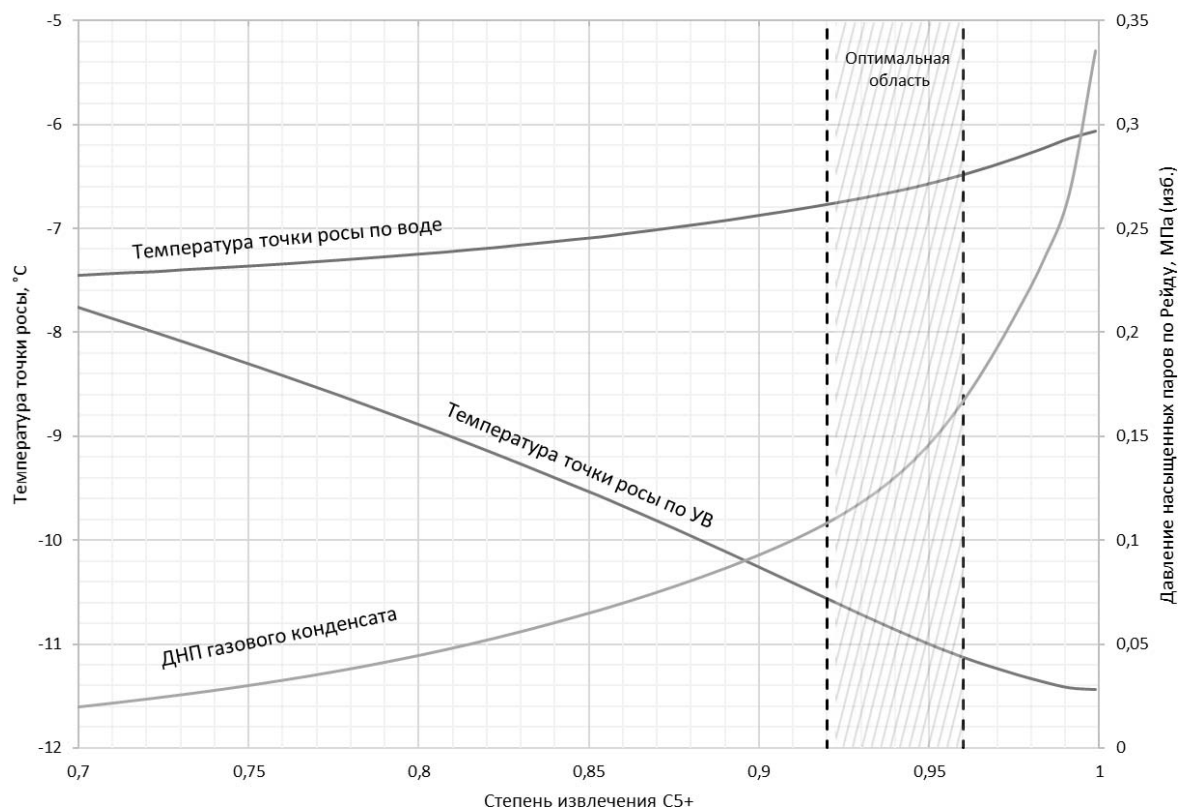


Рис. 7. Зависимость температуры точки росы по углеводородам, по воде и ДНП газового конденсата от степени извлечения C_{5+}

симальное давление равновесного состояния пар/жидкость в определенных соотношениях при определенной температуре.

Из рис. 7 видно, что точка росы по углеводородам отбензиненного газа линейно зависит от степени извлечения C_{5+} и уменьшается с увеличением степени извлечения (точка росы измерялась при давлении на входе в компрессорную станцию 0,01 МПа (изб.)). Однако для точки росы по воде наблюдается обратная зависимость — при повышении степени извлечения наблюдается увеличение температуры точки росы по воде. Это связано с тем, что масса воды в отбензиненном газе почти не меняется (всегда около 10,5 кг/ч), а количество газа изменяется в диапазоне 1470–1702 кг/(1000 н.м³) (рис. 6). Работа колонны практически не влияет на содержание воды в отбензиненном ПНГ, так как большая часть воды отделяется в трехфазном сепараторе С-2, а то, что не удалось отсепарировать, остается в газовой фазе и смешивается с отбензиненным газом из КС-1. Вода в сырье колонны практически отсутствует (табл. 2).

Зависимость давления насыщенных паров газового конденсата от степени извлечения C_{5+} нелинейна. При повышении степени извлечения, наблюдается увеличение значения ДНП. Также можно отметить, что при степени извлечения C_{5+} в диапазоне 0,92–0,96 наблюдается изменение угла наклона кривой (давление насыщенных па-

ров начинает быстрее увеличиваться). Это связано с резким увеличением содержания пропана и изобутана в газовом конденсате в данном диапазоне (рис. 2).

Газовый конденсат получается достаточной степени стабильности для возвращения его на УКПН. В оптимальной области максимальный ДНП газового конденсата составляет 0,17 МПа (изб.), но возвращать его на третью ступень нельзя, так как давление третьей ступени около 0,005 МПа (изб.), а, следовательно, и ДНП нефти составляет 0,005 МПа (изб.). Предлагается возвращать конденсат на вторую ступень сепарации, где давление около 0,45 МПа (изб.).

Таким образом, стабилизация газового конденсата позволяет в 3,3 раза уменьшить количество пропана и изобутана в рецикловом потоке газового конденсата, при этом удастся сохранить в конденсате почти все углеводороды C_6 и около 95% углеводородов C_5 . Описанная технология подготовки газа позволяет извлечь до 340 кг конденсата на 1000 н.м³ ПНГ, поступающего в блок отбензинивания, и вернуть этот стабильный газовый конденсат на вторую ступень УКПН, уменьшив при этом потери нефти на 9150 т/год. Уменьшение потерь нефти окупает капиталовложения за 17 месяцев. Данную схему подготовки рекомендуется использовать для нефтей с большим газовым фактором или для газлифтной добычи нефти.

Литература

1. Авиленко К. В. ЭНЕРГАЗ: опыт подготовки и компримирования низконапорного ПНГ // Экспозиция Нефть Газ.– 2018.– №2(62).– С.58-63.
2. Федоренко В.Д., Власов А. И., Яковлев В.О., Кротов А.С. Мобильные модульные комплексы по подготовке попутного нефтяного газа // ПРОнефть. Профессионально о нефти.– 2017.– № 4(6).– С.64-69.
3. Электронный ресурс. <https://neftegaz.ru/tech-library/oborudovanie-dlya-sbora-i-podgotovki-nefti-i-gaza/142234-ustanovka-kompleksnoy-podgotovki-gaza/> (дата обращения: 02.09.2022).
4. Кобилев Х. Х., Гойибаева Д. Ф., Назарова А. П. Низкотемпературная сепарация углеводородов из природного и нефтяного попутных газов // Молодой ученый.– 2015.– №7(87).– С.153-155.
5. Азаматов И. Ф., Сагитов Т. Н. Оптимизация технологии предупреждения гидратообразования на установках низкотемпературной сепарации газа // Инновационные научные исследования.– 2022.– №5-2(19).– С.51-57.

References

1. Avilenko K. V. *ENERGAZ opit podgotovki i komprimirovaniya nizkonapornogo PNG* [ENERGAZ: experience in the preparation and compression of low-pressure APG]. *Ekspozitsiya Neft Gaz* [Exposition Oil and Gas], 2018. no.2(62), pp.58-63.
2. Fedorenko V.D., Vlasov A. I., Yakovlev V.O., Krotov A.S. *Mobil'nye modul'nye komplekсы po podgotovke poputnogo neftyanogo gaza* [Mobile modular complexes for the preparation of associated petroleum gas]. *PRONEFT'. Professional'no o nefti* [Proneft. Professionally about oil]. 2017, no.4(6), pp.64-69.
3. <https://neftegaz.ru/tech-library/oborudovanie-dlya-sbora-i-podgotovki-nefti-i-gaza/142234-ustanovka-kompleksnoy-podgotovki-gaza/> (accessed: 09/02/2022).
4. Kobilov, Kh. Kh., Goyibova D. F., Nazarova A. P. *Nizkotemperaturnaya separatsiya uglevodorodov iz prirodnogo i neftyanogo poputnykh gazov* [Low-temperature separation of hydrocarbons from natural and associated petroleum gases]. *Molodoy uchyonyi* [Young scientist], 2015, no.7(87), pp.153-155.
5. Azamatov, I. F., Sagitov T. N. *Optimizatsiya tehnologii preduprezhdeniya gidratoobrazovaniya na ustanovkakh nizkotemperaturnoy separatsii gaza* [Optimization of hydrate formation prevention technology at low-temperature gas separation units]. *Innovatsionnye nauchnye issledovaniya* [Innovative scientific research], 2022, no.5-2(19), pp.51-57.

Э. Х. Галияхметова (к.фарм.н., доц.)¹, А. А. Низамова (к.фарм.н., асс.)¹,
Н. В. Кудашкина (д.фарм.н., проф., зав. каф.)¹,
С. Р. Хасанова (д.фарм.н., проф.)¹, Т. В. Булгаков (к.фарм.н., вед. спец.)²

ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЛАВОНОИДОВ В ТРАВЕ *GYNOSTEMMA PENTAPHYLLUM*

¹ Башкирский государственный медицинский университет Минздрава России,
кафедра фармакогнозии с курсом ботаники и основ фитотерапии
450008, г. Уфа, ул. Ленина, 3; e-mail: alfina.nizamova@bk.ru

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
национальная антидопинговая лаборатория (институт)
105005, г. Москва, Елизаветинский переулок, д. 10, стр. 1; e-mail: tricster@inbox.ru

E. Kh. Galiakhmetova¹, A. A. Nizamova¹, N. V. Kudashkina¹, S. R. Khasanova¹, T. V. Bulgakov²

VALIDATION OF THE METHOD OF QUANTITATIVE DETERMINATION OF FLAVONOIDS IN THE HERB OF *GYNOSTEMMA PENTAPHYLLUM*

¹ Bashkir state medical University of the Ministry of health of the Russian Federation
3, Lenina Str., 450008, Ufa, Russia; e-mail: alfina.nizamova@bk.ru

² Lomonosov Moscow State University
10, Elizavetinskiy pereulok Str., build. 1, 105005, Moscow, Russia; e-mail: tricster@inbox.ru

Рассмотрены вопросы валидации методики количественного определения флавоноидов в траве *Gynostemma pentaphyllum* с использованием спектрофотометрического метода. Предложены критерии приемлемости разработанной методики по параметрам специфичности (совпадение спектров поглощения), линейности ($r = 0.991$), прецизионности ($RSD \leq 5\%$) и правильности (процент от ожидаемого значения $100 \pm 5\%$). Полученные в ходе проведения аналитической методики характеристики находятся в пределах критериев приемлемости, что позволяет рекомендовать данную методику для включения в раздел «Количественное определение» проекта фармакопейной статьи (ФС) «Гиностеммы пятилистной трава».

Ключевые слова: *Gynostemma pentaphyllum*; валидация; линейность; правильность; прецизионность; рутин; спектрофотометрия; специфичность; трава; флавоноиды.

Исследование выполнено в рамках реализации федеральной программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030».

The article considers the issues of validation of the method of quantitative determination of flavonoids in the herb of *Gynostemma pentaphyllum* using the spectrophotometric method. The criteria of acceptability of the developed technique are proposed according to the parameters of specificity (coincidence of absorption spectra), linearity ($r = 0.991$), precision ($RSD \leq 5\%$) and correctness (percentage of the expected value of $100 \pm 5\%$). The obtained characteristics during the analytical methodology are within the criteria of acceptability, which allows us to consider this technique for inclusion in the section «Quantitative determination» of the draft pharmacopoeia article (FA) «*Gynostemma pentaphyllum* herb».

Key words: correctness; flavonoids; gynostemma pentaphyllum; herb; linearity; precision; rutin; specificity; spectrophotometry; validation.

The study was carried out as part of the implementation of the federal program of strategic academic leadership «Priority 2030».

Дата поступления 03.12.22

Поиск и изучение новых лекарственных растений, имеющих богатый химический состав и обладающих эффективными фармакологическими свойствами, является перспективным направлением в фармации. Для внедрения, анализа, стандартизации неизвестного лекарственного растения и его сырья необходимо разработать показатели подлинности и качества. Аналитические методики количественного определения биологически активных веществ в последующем должны быть валидированы с целью доказательства пригодности разработанных методик.

Перспективным растением, вызывающий особый интерес, является произрастающая в Юго-Восточной Азии трава *Gynostemma pentaphyllum* (Thunb.) Makino, также называемая по-китайски Цзяогулань ¹. Из *Gynostemma pentaphyllum* выделено и идентифицировано множество биологически активных соединений, в том числе сапонины (также называемые гипенозидами), полисахариды, флавоноиды и фитостеролы, которые обуславливают ее лечебные свойства. Тесты как *in vivo*, так и *in vitro*, начиная от клеточных линий и заканчивая животными, показали, что *G. pentaphyllum* обладает различной биологической активностью, включая противораковую ^{1–4}, антиатерогенную, липидрегулирующую, нейропротекторную, гепатопротекторную и гипогликемическую, а также оказывает положительное действие против деменции и болезни Паркинсона ^{5–7}.

В настоящее время зарубежными авторами достаточно изучены биологические свойства извлечений и отдельных выделенных соединений *G. pentaphyllum* и проанализирован ее химический состав, однако нормативный документ по стандартизации сырья гиностеммы пятилистной не разработан ^{1–3, 8, 9}.

Целью настоящего исследования являлась валидация разработанной методики количественного определения флавоноидов в траве *Gynostemma pentaphyllum*.

Материалы и методы

В качестве объекта исследования служила трава *Gynostemma pentaphyllum* (Thunb.) Makino, выращенная на экспериментальных участках Республики Башкортостан и заготовленная от интродуцированных растений в течение 2017–2020 гг. летом в фазу цветения.

На первом этапе авторами разработана методика количественного определения спектрофотометрическим методом в УФ и видимых областях ¹⁰. Наибольший выход флавоноидов из травы наблюдался при следующих условиях: экстрагент – этиловый спирт 70%-ный, кратность экстракции –

однократная в течение 50 мин, соотношение массы сырья и объема экстрагента – 1:100, степень измельчения сырья – 3.0 мм, количество комплексобразователя (спиртовой 5%-ный раствор хлорида алюминия) – 2 мл, время комплексобразования – 30 мин. При разработке методики было установлено, что спектры поглощения испытуемого раствора совпадали со спектром рутин, поэтому пересчет измерений при количественном определении суммы флавоноидов вели на рутин. В качестве стандартного образца (СО) использовали рутин в виде 0.1%-ного спиртового раствора ¹¹.

Следующий этап заключался в валидации разработанной аналитической методики для получения оценки ее пригодности. Валидация проводилась в соответствии с Государственной Фармакопеей XIV издания (ГФ XIV) по параметрам специфичности, линейности, прецизионности и правильности ¹².

Все измерения проводили и регистрировали на двухлучевом спектрофотометре (производитель Япония, модель SHIMADZU UV-1800). Статистический анализ результатов испытаний осуществляли по методикам ГФ XIV и программам обеспечения Windows 10 ¹².

Результаты и их обсуждение

Изначально для исследования были получены растворы из травы *Gynostemma pentaphyllum* согласно разработанной методике. Далее определяли специфичность путем анализа спектра поглощения модельной смеси, содержащей 70%-ный этиловый спирт и 5%-ный спиртовой раствор хлорида алюминия (рис. 1).

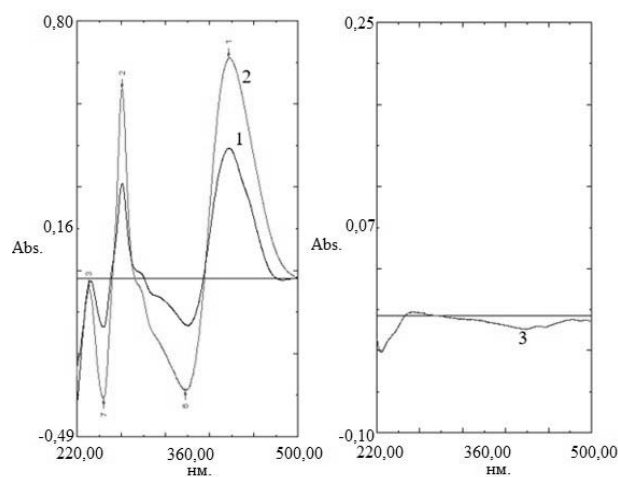


Рис. 1. Спектры водно-спиртового извлечения из травы *G. pentaphyllum* (1), раствора СО рутин (2) и раствора модельной смеси (3) с добавлением хлорида алюминия

Критерием приемлемости по данному параметру было совпадение максимумов поглощения раствора СО и извлечения из травы *G.*

раствора СО и извлечения из травы *G. pentaphyllum* и отсутствием максимумов в спектре поглощения модельной смеси.

Линейность устанавливали путем анализа пяти растворов с объемом от 1.6 до 2.4 мл и концентрацией в интервале 80–120 % от теоретического содержания флавоноидов в траве *G. pentaphyllum* (табл. 1).

Полученные экспериментальные данные обрабатывали методом наименьших квадратов, составляя уравнение регрессии. Критерием для параметра линейности являлся коэффициент корреляции, который должен быть не ниже 0.99 (рис. 2). Если его величина близка к единице, совокупность данных можно описать прямой линией.

Коэффициент корреляции превысил более 0.99, следовательно, методика является линейной.

Прецизионность методики была исследована в однородных условиях на одном образце в 6 повторностях в двух вариантах: повторяемость в

одинаковых условиях в одной лаборатории (один и тот же исполнитель, одно и то же оборудование, один и тот же набор реактивов) в пределах короткого промежутка времени (табл. 2) и внутрилабораторная прецизионность в условиях работы одной лаборатории (разные дни, разные исполнители) (табл. 3).

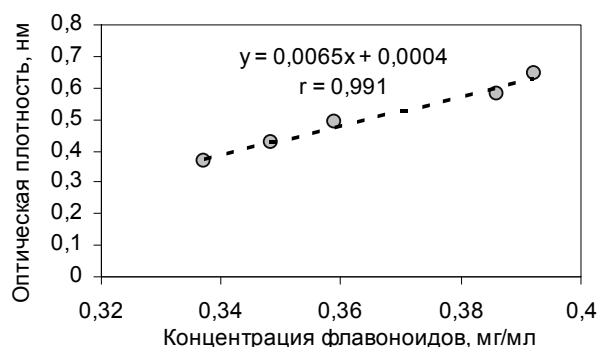


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от концентрации флавоноидов

Таблица 1

Результаты определения линейности разработанной методики

№ п/п	Величина аналитической области, %	Объем аликвоты, мл	Оптическая плотность, нм	Содержание, %	Содержание в аликвоте, мг
1	80	1.6	0.369	3.53	0.3373
2	90	1.8	0.429	3.65	0.3484
3	100	2	0.491	3.76	0.3589
4	110	2.2	0.581	4.04	0.3861
5	120	2.4	0.644	4.11	0.3923

Таблица 2

Определение повторяемости разработанной методики

№ п/п	Содержание флавоноидов, %	Метрологические характеристики
1	3.74	$f = 5$ $\bar{y} = 3.76$ $S_y^2 = 0.02846$ $E_\alpha = 0.07$ 1.95
2	3.79	
3	3.85	
4	3.68	
5	3.70	
6	3.83	
Относительное стандартное отклонение (RSD), %		0.76

Таблица 3

Определение внутрилабораторной прецизионности разработанной методики

№ п/п	Содержание флавоноидов, %	Метрологические характеристики
1 день (1 испытатель, 1 лаборатория)		
1	3.81	$f = 5$ $\bar{y} = 3.79$ $S_y^2 = 0.02588$ $E_\alpha = 0.07$ 1.75
2	3.73	
3	3.83	
4	3.87	
5	3.70	
6	3.79	
Относительное стандартное отклонение (RSD), %		0.68
2 день (2 испытатель, 1 лаборатория)		
1	3.79	$f = 5$ $\bar{y} = 3.76$ $S_y^2 = 0.01265$ $E_\alpha = 0.03$ 0.86
2	3.75	
3	3.79	
4	3.78	
5	3.72	
6	3.73	
Относительное стандартное отклонение (RSD), %		0.34

Определение правильности разработанной методики

Объем экстракта в аликвоте, мл	Содержание флавоноидов в аликвоте, мг	Добавлено РСО рутина, мг	Ожидаемое содержание, мг	Полученное содержание, мг	Ошибка, (отн., %)
0.5	0.2310	1	1.2310	1.2097	-0.0213(2.14)
1.0	0.3085	1	1.3085	1.3041	-0.0044(0.34)
1.5	0.3177	1	1.3177	1.3207	+0.0030(0.23)
Среднее значение					100±0.90

Из табл. 2 и 3 следует, что величина относительного стандартного отклонения результата при оценке повторяемости равна 0.76% (не превышает 2%), при оценке внутрिलाбораторной прецизионности – 0.68 и 0.34 % (не превышает 5%), что свидетельствует о прецизионности методики.

Достоверность разработанной методики устанавливали методом добавок путем добавления необходимого количества стандарта с известной концентрацией к исследуемым растворам объемом 0.5, 1 и 1.5 мл (табл. 4). Критерием приемлемости является средний процент открываемости, скорректированный на 100%.

В разработанной методике процент восстановления находился в пределах 97.86–100.23 %, его среднее значение составляет 100±0.90, что соответствует допустимым пределам 100±5 %.

Таким образом, в результате исследования выявлено, что методика количественного определения флавоноидов в траве *Gynostemma pentaphyllum* (Thunb.) Makino, специфична, прецизионна, правильна и имеет линейный характер. Следовательно, разработанная методика может быть использована для стандартизации травы *Gynostemma pentaphyllum* (Thunb.) Makino, а также может быть включена в раздел «Количественное определение» проекта ФС «Гиностеммы пятилистной трава».

Литература

1. Su C., Li N., Ren R., Wang Y., Su X., Lu F., Zong R., Yang L., Ma X. Progress in the Medicinal Value, Bioactive Compounds, and Pharmacological Activities of *Gynostemma pentaphyllum* // *Molecules*. – 2021. – V.26, №20. – Pp.6249.
2. Razmovski-Naumovski V., Huang T.H., Tran V.H., Li G.Q., Duke C.C., Roufogalis B.D. Chemistry and pharmacology of *Gynostemma pentaphyllum* // *Phytochemistry Reviews*. – 2005. – V.4, №3. – Pp.197-219.
3. Tsui K.C., Chiang T.H., Wang J.S., Lin L.J., Chao W.C., Chen B.H., Lu J.F. Flavonoids from *Gynostemma pentaphyllum* exhibit differential induction of cell cycle arrest in H460 and A549 cancer cells // *Molecules*. – 2014. – V.19, №11. – Pp.17663-17681.
4. Lu K.W., Ma Y.S., Yu F.S., Huang Y.P., Chu Y.L., Wu R.S., Liao C.L., Chueh F.S., Chung J.G. Gypenosides induce cell death and alter gene expression in human oral cancer HSC-3 cells // *Experimental and therapeutic medicine*. – 2017. – V.14, №3. – Pp.2469-2476.
5. Gou S.H., Huang S.F., Chen X.Y., Liu J., He M., Ma Y.Y., Zhao X.N., Zhang Y., Ni J.M. Lipid-lowering, hepatoprotective, and atheroprotective effects of the mixture Hong-Qu and gypenosides in hyperlipidemia with NAFLD rats // *Chinese Medical Association*. – 2016. – V.79, №3. – Pp.111-121.
6. He Q., Li J.K., Li F., Li R.G., Zhan G.Q., Li G., Du W.X., Tan H.B. Mechanism of action of gypenosides on type 2 diabetes and non-alcoholic fatty liver disease in rats // *World journal of gastroenterology*. – 2015. – V.21, №7. – Pp.2058-2066.
7. Wang T.X., Shi M.M., Jiang J.G. Bioassay-guided isolation and identification of anticancer and

References

1. Su C., Li N., Ren R., Wang Y., Su X., Lu F., Zong R., Yang L., Ma X. [Progress in the Medicinal Value, Bioactive Compounds, and Pharmacological Activities of *Gynostemma pentaphyllum*]. *Molecules*, 2021, vol.26, no.20, pp.6249.
2. Razmovski-Naumovski V., Huang T.H., Tran V.H., Li G.Q., Duke C.C., Roufogalis B.D. [Chemistry and pharmacology of *Gynostemma pentaphyllum*]. *Phytochemistry Reviews*, 2005, vol.4, no.3, pp.197-219.
3. Tsui K.C., Chiang T.H., Wang J.S., Lin L.J., Chao W.C., Chen B.H., Lu J.F. [Flavonoids from *Gynostemma pentaphyllum* exhibit differential induction of cell cycle arrest in H460 and A549 cancer cells]. *Molecules*, 2014, vol.19, no.11, pp.17663-17681.
4. Lu K.W., Ma Y.S., Yu F.S., Huang Y.P., Chu Y.L., Wu R.S., Liao C.L., Chueh F.S., Chung J.G. [Gypenosides induce cell death and alter gene expression in human oral cancer HSC-3 cells]. *Experimental and therapeutic medicine*, 2017, vol.14, no.3, pp.2469-2476.
5. Gou S.H., Huang S.F., Chen X.Y., Liu J., He M., Ma Y.Y., Zhao X.N., Zhang Y., Ni J.M. [Lipid-lowering, hepatoprotective, and atheroprotective effects of the mixture Hong-Qu and gypenosides in hyperlipidemia with NAFLD rats]. *Chinese Medical Association*, 2016, vol.79, no.3, pp.111-121.
6. He Q., Li J.K., Li F., Li R.G., Zhan G.Q., Li G., Du W.X., Tan H.B. [Mechanism of action of gypenosides on type 2 diabetes and non-alcoholic fatty liver disease in rats]. *World journal of gastroenterology*, 2015, vol.21, no.7, pp.2058-2066.
7. Wang T.X., Shi M.M., Jiang J.G. [Bioassay-guided isolation and identification of anticancer and antioxidant compounds from *Gynostemma*

- antioxidant compounds from *Gynostemma pentaphyllum* (Thunb.) Makino // RSC Advances. – 2018. – V.8, №21. – Pp.23181-23190.
8. Беленовская Л.М., Буданцев А.Л., Битюкова Н.В. *Gynostemma pentaphyllum* (Cucurbitaceae): компонентный состав и биологическая активность // Растительные ресурсы. – 2018. – Т.54, №4. – С.443-495.
 9. Kao T.H., Huang S.C., Inbaraj B.S., Chen B.H. Determination of flavonoids and saponins in *Gynostemma pentaphyllum* (Thunb.) Makino by liquid chromatography-mass spectrometry // *Analytica chimica acta*. – 2008. – V.626, №2. – Pp.200-211.
 10. Патент SU1507394A1. Способ количественного определения флавоноидов в растительном сырье / Беликов В.В., Колесник Н.Т. // Б.И. – 1989. – №34.
 11. Галиахметова Э.Х., Низамова А.А., Кудашкина Н.В., Хасанова С.Р., Андреева П.А., Галиахметова Р.Р., Хакимова Э.Р. Разработка методики количественного определения флавоноидов в траве *Gynostemma pentaphyllum* // Медицинский вестник Башкортостана. – 2022. – Т.17, №4. – С.35-39.
 12. Электронный ресурс: Государственная фармакопея Российской Федерации XIV издания. Т. I. 1814 с. / <http://www.femb.ru/femb/pharmacopea.php>.
 8. Belenovskaya L.M., Budantsev A.L., Bitjukova N.V. *Gynostemma pentaphyllum* (Cucurbitaceae): *komponentnyi sostav i biologicheskaya aktivnost'* [*Gynostemma pentaphyllum* (Cucurbitaceae): component composition and biological activity]. *Rastitel'nye resursy* [Plant resources], 2018, no.4, pp.443-495.
 9. Kao T.H., Huang S.C., Inbaraj B.S., Chen B.H. [Determination of flavonoids and saponins in *Gynostemma pentaphyllum* (Thunb.) Makino by liquid chromatography-mass spectrometry]. *Analytica chimica acta*, 2008, vol.626, no.2, pp.200-211.
 10. Belikov V.V., Kolesnik N.T. *Sposob kolichestvennogo opredeleniya flavonoidov v rastitel'nom syr'e* [Method of quantitative determination of flavonoids in plant raw materials]. Patent USSR no.SU1507394A1, 1989.
 11. Galiakhmetova E.H., Nizamova A.A., Kudashkina N.V., Khasanova S.R., Andreeva P.A., Galiakhmetova R.R., Khakimova E.R. *Razrabotka metodiki kolichestvennogo opredeleniya flavonoidov v trave Gynostemma pentaphyllum* [Development of a method for quantitative determination of flavonoids in the herb of *Gynostemma pentaphyllum*]. *Meditinskiy vestnik Bashkortostana* [Medical Bulletin of Bashkortostan], 2022, no.4, pp.35-39.
 12. *Gosudarstvennaya farmakopeya Rossiyskoy Federatsii XIV izdaniya. T.I* [State Pharmacopoeia of the Russian Federation XIV edition. V.I]. 1814 p. / <http://www.femb.ru/femb/pharmacopea.php>.

Е. Б. Годунов (преп.), И. Г. Горичев (д.х.н., проф.), М. Г. Беренгартен (к.х.н., проф.),
И. В. Артамонова (к.х.н., доц.), С. М. Крамер (к.х.н., доц.)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДОВ МАРГАНЦА В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Московский политехнический университет, кафедра «ХимБиотех»
107023, г. Москва, ул. Б.Семеновская, д. 38; e-mail: gen225@mail.ru

E. B. Godunov, I. G. Gorichev, M. G. Berengarten, I. V. Artamonova, S. M. Kramer

THERMODYNAMIC CALCULATIONS OF THE PROCESSES OF DISSOLUTION OF MANGANESE OXIDES IN SULFURIC ACID SOLUTIONS

Moscow Polytechnic University
38, B. Semenovskaya Str., 107023, Moscow, Russia; e-mail: gen225@mail.ru

Для выяснения механизма растворения оксидов марганца разного состава (x) в растворах серной кислоты проведены термодинамические расчеты, в частности расчеты энергии Гиббса образования оксидов, а также электрохимического потенциала с учетом состава оксида марганца. Установлено, что скачок электрохимического потенциала на границе раздела фаз « MnO_x –электролит» зависит от величины рН раствора и концентрации ионов Mn^{2+} . Показано, что зависимость величины свободной энергии Гиббса диспропорционирования оксида марганца от состава (x) имеет линейный характер. Приведены результаты термодинамических расчетов, а также выведена зависимость величины электрохимического потенциала от энергии Гиббса образования оксидов марганца разного состава.

Ключевые слова: диспропорционирование; оксид марганца; процесс растворения; серная кислота; состав; термодинамические расчеты; энергия Гиббса.

Величина электрохимического потенциала влияет как на кинетику процесса растворения оксидов марганца в растворах серной кислоты, так и на его термодинамические характеристики. В работах ^{1,2} показано и доказано влияние состава оксидов марганца на кинетику процесса растворения в растворах серной кислоты. Попытки изучить влияние состава оксида на термодинамические характеристики предпринимались ^{3–5}, но связь между разными термодинамическими параметрами и составом оксида не была установлена. Целью настоящей работы было исследование зависимости свободной энергии от механизмов процессов растворения.

Дата поступления 21.11.22

To elucidate the mechanism of dissolution of manganese oxides of different composition (x) in sulfuric acid solutions, thermodynamic calculations were carried out, in particular, calculations of oxide formation Gibbs energy, as well as the electrochemical potential, taking into account the composition of manganese oxide. It has been established that the jump in the electrochemical potential at the interface « MnO_x –electrolyte» depends on the pH value of the solution and the concentration of Mn^{2+} ions. It is shown that the dependence of manganese oxide disproportionation Gibbs free energy on the composition (x) is linear. The results of thermodynamic calculations are presented, and the dependence of the electrochemical potential on the Gibbs energy of various compositions manganese oxides formation also derived.

Key words: composition; disproportionation; dissolution process; Gibbs energy; manganese oxide; sulfuric acid; thermodynamic calculations.

Термодинамические расчеты процессов растворения оксидов марганца в растворах серной кислоты проводились по формуле, которая позволяет производить расчет энергии Гиббса образования вещества, а также электрохимического потенциала, с учетом состава оксида марганца.

Результаты и их обсуждение

Известно, что термодинамическая устойчивость оксидов металлов сильно увеличивается, если эти соединения находятся в растворах электролитов. С этой целью был проведен анализ термодинамических данных образования оксидов марганца от состава (x^*), на основе которого уста-

новлена зависимость между энергией Гиббса образования оксидов марганца из простых веществ и их составом x (1), что позволяет рассчитать (табл. 1), правильность которой подтверждена в работах ^{6, 7}. Под составом оксида марганца (x) понимают отношение числа атомов кислорода, приходящееся на 1 атом марганца.

$$\frac{\Delta G_f^\circ(x)}{x} = \frac{\Delta G_f^\circ(a)}{b} - \frac{\Delta G_f^\circ(a)/a + \Delta G_f^\circ(b)/b}{(a-b)}(a-x), \quad (1)$$

$$= -496,38 + 132,68 \cdot x \frac{\text{кДж}}{\text{г-ат.О}}$$

где $\Delta G_f^\circ(a)$, $\Delta G_f^\circ(b)$ – табличные значения энергии Гиббса образования оксидов марганца известного состава MnO_a и MnO_b (табл. 1);
 a и b – отношение О/Мп в оксиде марганца.

Выявленная в работе квадратичная зависимость энергии Гиббса образования оксидов марганца от состава на основе анализа данных табл. 1 описывается уравнением:

$$\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_x) = -496,38 \cdot x + 132,68 \cdot x^2. \quad (2)$$

Таблица 1

Значения энергии Гиббса образования оксидов марганца разного состава (x)

$-\Delta G_f^\circ(x)/x$, кДж·моль ⁻¹	Значение x в MnO_x					
	MnO 1.00	Mn ₃ O ₄ 1.33	Mn ₂ O ₃ 1.50	MnO ₂ 2.00	Mn ₂ O ₅ 2.50	MnO ₃ 3.00
Рассчитанные значения по уравнению (1)	363.68	319.51	297.36	231.04	164.67	98.31
Справочные данные ⁸	363.33	321.53	293.29	233.33	–	–

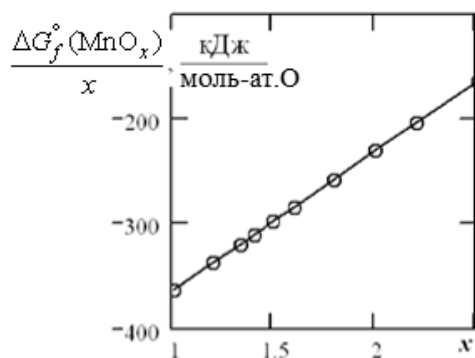
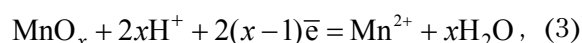


Рис. 1. Зависимость $\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_x)/x$ от x

Из линейной зависимости (рис. 1) установлено, что с увеличением содержания числа атомов кислорода в MnO_x термодинамическая устойчивость оксидов в ряду $\text{MnO}_2 - \text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{MnO}$ уменьшается.

Найденные в уравнении (1) закономерности позволяют рассчитывать окислительно-восстановительные потенциалы, возникающие на границе раздела фаз оксид–электролит.

Вывод зависимости величины электрохимического потенциала (E) для потенциалопределяющей реакции (согласно уравнению Феттера ⁹), протекающей на границе раздела фаз оксид–электролит и описываемой реакцией:



основан на уравнении:

$$E = \frac{\Delta G_x^\circ}{(2x-2)F}, \quad (4)$$

где $\Delta G_f^\circ(x) = \Delta G_f^\circ(\text{Mn}^{2+}) + x\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_x)$.

Подставив значение из уравнения (1), получим (5).

$$\Delta G_f^\circ(x) = \Delta G_f^\circ(\text{Mn}^{2+}) + x\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - x\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_a)/a + , \quad (5)$$

$$+ \frac{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_b)/b - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_a)/a}{(b-a)}(a-x)x$$

$$\Delta G_f^\circ(x) = \Delta G_f^\circ(\text{Mn}^{2+}) + x \left(\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_a)/a + \right. \quad (6)$$

$$\left. + \frac{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_b)/b - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_a)/a}{(j-i)} a \right) -$$

$$- \frac{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_b)/b - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_a)/a}{(b-a)} x^2$$

Сделав ряд преобразований, найдем:

$$\Delta G_f^\circ(x) = \Delta G_f^\circ(\text{Mn}^{2+}) - x\Delta G_f^\circ(\text{Mn}^{2+}) +$$

$$+ x \left(\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_f^\circ(\text{Mn}^{2+}) - \frac{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_i)}{a} + , \quad (7)$$

$$+ \frac{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_b)/b - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_a)/a}{(b-a)} a \right) -$$

$$- \frac{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_b)/b - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_a)/a}{(b-a)} x^2$$

$$\Delta G_f^\circ(x) = (1-x) \cdot \Delta G_f^\circ(\text{Mn}^{2+}) +$$

$$+ x \left(\Delta G^\circ + \frac{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_b)/b - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_a)/a}{(b-a)} a + \right. \quad (8)$$

$$+ \frac{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_b)/b - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_a)/a}{(b-a)} b +$$

$$\left. + \frac{ab(\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_b)/b - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_a)/a)}{(b-a)} \right) -$$

$$- \frac{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_b)/b - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_a)/a}{(b-a)} x^2$$

$$\Delta G_f^\circ(x) = -(x-1) \cdot \Delta G_f^\circ(\text{Mn}^{2+}) +$$

$$+ x \left(\Delta G^\circ - \frac{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_b)/b - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_a)/a}{(b-a)} + \right. \quad (9)$$

$$+ \frac{ab(\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_b)/b - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_a)/a)}{(b-a)} \left. \right) -$$

$$- \frac{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_b)/b - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_a)/a}{(b-a)} x^2$$

После преобразований получим выражение электрохимического потенциала E_x° :

$$E_x^\circ = \frac{\Delta G_f^\circ(x)}{(2x-2) \cdot F} = -(x-1) \cdot \Delta G_f^\circ(\text{Mn}^{2+}) -$$

$$- \frac{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_b)_{\text{MnO}_b} / j - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_a) / a}{(b-a) \cdot (2x-2) F} \times$$

$$\times \left(x^2 - \frac{\Delta G^\circ(b-a)}{\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_b)/b - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_a)/a} - \right.$$

$$\left. -(b-a) + ab \right) x \quad (10)$$

Для реальных условий установлено, что скачок электрохимического потенциала (E) на границе раздела фаз оксид–электролит определяется реакцией (3), учитывающей зависимость химического потенциала (E) от величины рН раствора и $\lg[\text{Mn}^{2+}]$ и описывается уравнением:

$$E = -1.198 + 0.687 \cdot \frac{x^2 - 0.211x}{x-1} -$$

$$- \frac{x}{x-1} \cdot 0.59 \cdot \text{pH} - \frac{0.0295}{x-1} \cdot \lg[\text{Mn}^{2+}] \quad (11)$$

На основе уравнения (11) могут быть выведены соотношения:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \text{pH}} \right)_{C(\text{Mn}^{2+})} = \frac{0.059x}{x-1} \text{ В} ; \quad (12)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \lg C(\text{Mn}^{2+})} \right)_{\text{pH}} = \frac{0.0295}{x-1} \text{ В}.$$

и рассчитаны значения x для поверхностного состава оксида марганца, при изменении концентраций H^+ и Mn^{2+} в растворе.

Проверка уравнения (11) осуществлена при сопоставлении теоретической (в виде линий) и экспериментальной (в виде точек) зависимости значений химического потенциала (E) от состава оксидов марганца (x), представленной на рис. 2 и в работе⁷.

Анализ данных рис. 2 показывает, что оксид марганца относительно раствора может принимать минимальное значение электрохимического потенциала (E) (линия 6 на рис. 2). Найденная зависимость приводит к тому, что нестехиометрический состав принимает такое значение, чтобы возник минимальный потенциал $E_{\min}$ на границе раздела фаз оксид–электролит, который соответствует строго заданному составу оксида марганца при постоянной величине рН раствора и концентрации Mn^{2+} 0.2 н⁹.

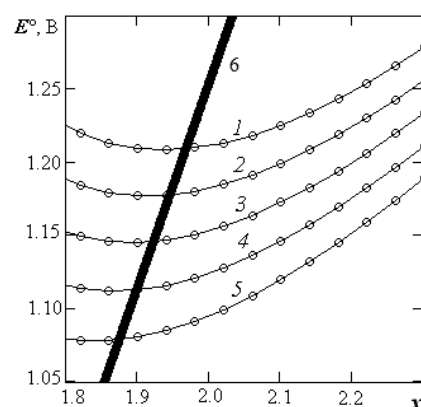


Рис. 2. Зависимость величины окислительно-восстановительного потенциала E от состава оксида марганца x при концентрации Mn^{2+} 0.2 н и постоянном значении рН раствора: 1 — 0; 2 — 5.0; 3 — 6.0; 4 — 7.0; 5 — 8.0; 6 — минимальное значение химического потенциала при разных концентрациях

С использованием значений энергии Гиббса образования оксидов марганца разного состава MnO_x (табл. 1), проведен расчет вероятности протекания процессов диспропорционирования

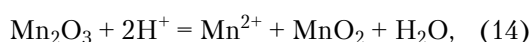
Результаты расчета энергии Гиббса процесса диспропорционирования оксидов марганца разного состава (x) в растворах серной кислоты, рассчитанные по уравнениям (13) и (15)

Значение x_1 в реакции (15)	Значение x в реакции (15)	$\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_x)$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta G_{\text{диспропорц.}}$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_x) / x$, кДж·моль ⁻¹
1.0	2.0	-363.699	—	-363.699
1.2	2.0	-404.596	-537.048	-337.163
1.33	2.0	-425.487	-58.030	-319.915
1.4	2.0	-434.879	-46.659	-310.628
1.5	2.0	-446.040	-35.020	-297.360
1.6	2.0	-454.548	-21.933	-284.092
1.8	2.0	-463.602	-4.602	-257.557
2.0	2.0	-462.042	0.000	-231.021

MnO_x в растворах серной кислоты по формуле (13):

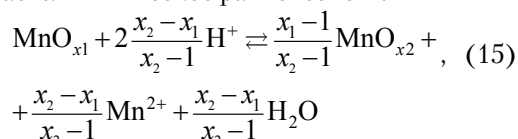
$$\Delta G^\circ = \frac{x_1 - 1}{x_2 - 1} \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_{x_2}) + \frac{x_2 - x_1}{x_2 - 1} \Delta G_f^\circ(\text{Mn}^{2+}) + \frac{x_2 - x_1}{x_2 - 1} \Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_f^\circ(\text{MnO}_{x_1}) \quad (13)$$

с использованием уравнения реакции (14), результаты представлены в табл. 2.



При преобразовании уравнения (13) с использованием уравнения (15) получаем уравнение (1).

В разбавленных растворах серной кислоты устанавливается химическое равновесие ¹⁰:



из которого можно вывести зависимость α от состава оксида ¹⁰:

$$\alpha = \frac{x_2 - 1}{x_2 - x_1} - \frac{(x_2 - 1) \cdot (1 - x_1)}{(x_2 - x_1) \cdot (1 - x)}, \quad (16)$$

где x_1 – исходный;

x_2 – конечный;

x – текущий состав оксида марганца.

Литература

- Godunov E.B., Izotov A.D., Gorichev I.G. Reactions of manganese oxides with sulfuric acid solutions studied by kinetic and electrochemical methods // *Inorganic Materials*. – 2017. – V.53, №8. – Pp.831-837.
- Godunov E.B., Izotov A.D., Gorichev I.G. Dissolution of Manganese Oxides of Various Compositions in Sulfuric Acid Solutions Studied by Kinetic Methods // *Inorganic Materials*. – 2018. – V.54, №1. – Pp.66-71.

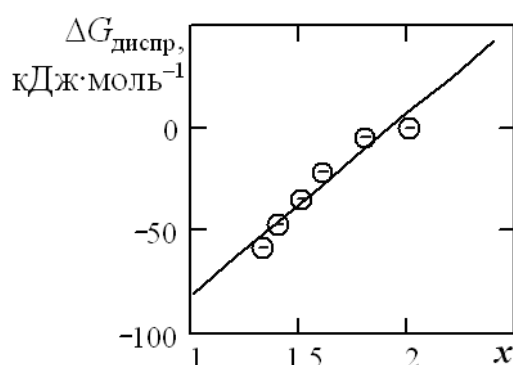


Рис. 3. График зависимости энергии Гиббса процесса диспропорционирования оксидов марганца от состава (x) при взаимодействии с сернокислыми растворами (до 10 н)

Построенные по уравнениям (2) и (13) графики представлены на рис. 1 и 3 (соответственно) и выражают зависимость величины свободной энергии Гиббса диспропорционирования оксида марганца от состава (x) и имеют линейный характер. Результаты расчета свободной энергии Гиббса диспропорционирования оксидов марганца от состава (x) графически представлены на рис. 3.

References

- Godunov E.B., Izotov A.D., Gorichev I.G. [Reactions of manganese oxides with sulfuric acid solutions studied by kinetic and electrochemical methods]. *Inorganic Materials*, 2017, vol.53, no.8, pp.831-837.
- Godunov E.B., Izotov A.D., Gorichev I.G. [Dissolution of Manganese Oxides of Various Compositions in Sulfuric Acid Solutions Studied by Kinetic Methods]. *Inorganic Materials*, 2018, vol.54, no.1, pp.66-71.

3. Gmelin L. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System №56. Mn. Manganese. – Weinheim/Bergstr. Vlg Chemie, 1973. – 404 p.
4. Горичев И.Г., Ключников Н.Г. Зависимость стандартных изобарно-изотермических потенциалов некоторых оксидов от их стехиометрического состава // ЖФХ. – 1971. – Т.45, №5. – С.1099-1101.
5. Гаммет Л. Основы физической органической химии: Скорости, равновесия и механизмы реакций. – М.: Мир, 1972. – 534 с.
6. Godunov E.B., Izotov A.D., Gorichev I.G. Effect of Ethanedioic Acid Additives on the Dissolution of Manganese Oxides in Sulfuric Acid Solution // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2018. – Т.63, №3. – Pp.314-318
7. Годунов Е.Б., Горичев И.Г., Артамонова И.В., Мартынова Т.В. Изучение кинетики взаимодействия Mn_2O_3 и Mn_3O_4 с разбавленными растворами серной кислоты // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Химия». – 2013. – Вып.16. – С.116-124.
8. Медведев В. А., Бергман Г. А., Алексеев В. И. Термические константы веществ. Вып. 7: (Mn, Tc, Re, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf). Ч.1. Таблицы принятых значений. – М.: ВИНТИ ИВТ АН СССР, 1974. – 341 с.
9. Феттер К. Электрохимическая кинетика. – М.: Химия, 1967. – 856 с.
10. Artamonova I.V., Gorichev I.G., Godunov E.B. Kinetics of manganese oxides dissolution in sulphuric acid solutions Containing Oxalic Acid // Engineering. – 2013. – V.5, №9. – Pp.714-719.
3. Gmelin L. [Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System №56. Mn. Manganese]. Weinheim/Bergstr. Vlg Chemie Publ., 1973, 404 p.
4. Gorichev I.G., Klyuchnikov N.G. *Zavisimost' standartnykh izobarno-izotermicheskikh potentsialov nekotorykh oksidov ot ikh stekhiometricheskogo sostava* [Dependence of the standard isobaric-isothermal potentials of some oxides on their stoichiometric composition]. *Zhurnal fizicheskoy khimii* [Journal of Physical Chemistry], 1971, vol.45, no.5, pp.1099-1101.
5. Gammet L. *Osnovy fizicheskoy organicheskoy khimii: Skorosti, ravnovesiya i mekhanizmy reaktsiy* [Fundamentals of Physical Organic Chemistry: Rates, Equilibria and Reaction Mechanisms]. Moscow, Mir Publ., 1972, 534 p.
6. Godunov, E.B., Izotov, A.D., Gorichev, I.G. [Effect of Ethanedioic Acid Additives on the Dissolution of Manganese Oxides in Sulfuric Acid Solution]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2018, vol.63, no.3, pp.314-318
7. Godunov E.B., Gorichev I.G., Artamonova I.V., Martinova T.V. *Izuchenie kinetiki vzaimodeistviya Mn_2O_3 i Mn_3O_4 s razbavlennimi rastvorami sernoi kisloti* [Study of the Kinetics of the Interaction of Mn_2O_3 and Mn_3O_4 with Dilute Sulfuric Acid Solutions]. *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya «Khimiya»* [Bulletin of the Tver State University. Series «Chemistry»], 2013, is.16, pp.116-124.
8. Medvedev V. A., Bergman G. A., Alekseev V. I. *Constantes scelerisque substantiarum: reference book: in 10 no. Soboles. 7: (Mn, Tc, Re, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf). Pars I. Tabulae valorum receptarum* [Thermal constants of substances. Issue. 7: (Mn, Tc, Re, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf). Part 1. Tables of accepted values]. Moscow, VINITI IVT AN SSSR Publ., 1974, 341 p.
9. Fetter K. *Elektrokhimicheskaya kinetika* [Electrochemical kinetics]. Moscow, Khimiya Publ., 1967, 856 p.
10. Artamonova I.V., Gorichev I.G., Godunov E.B. [Kinetics of Manganese Oxides Dissolution in Sulphuric Acid Solutions Containing Oxalic Acid]. *Engineering*, 2013, vol.5, no.9, pp.714-719.

В. Н. Сурков (к.т.н., инж.)

ТЕНДЕНЦИИ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ГИДРАТАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ЕСТЕСТВЕННОГО ТВЕРДЕНИЯ

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

V. N. Surkov

TREND OF CHEMICAL MODIFICATION OF NATURALLY CURED HYDRATION MATERIALS

Emperor Alexander I St. Petersburg State Transport University
9, Moskovskiy Prospekt Str., 190031, St. Petersburg, Russia; e-mail: vistrong@mail.ru

Показаны результаты исследований в области химической модификации гидратационных цементосодержащих материалов. Рассмотрены варианты органо-минеральных композиций, добавка которых влияет на реакцию гидратации экзотермического процесса с образованием комплексных гидратных соединений сложной структуры при твердении и приводит к повышению физико-механических характеристик материала с повышением долговечности. Особенности каждого варианта химической модификации сопровождаются результатами термодинамических расчетов, оценивается эффективность приемов химической модификации.

Ключевые слова: активация; гидратация; гидросиликаты; добавка; комплексный состав; органо-минеральная композиция; структура; физико-химический синтез; химическая коррозия; химическая модификация; экзотермический процесс.

Повышение качества гидратационных материалов является актуальной задачей в настоящее время. Модификация гидратационных материалов естественного твердения заключается во введении в сырьевую смесь активирующих добавок, которые оказывают влияние на термодинамические процессы гидратации цементной системы и вскрытие ее внутренних энергетических резервов при естественном твердении.

Основой получения модифицированных гидратационных материалов являются труднорастворимые комплексные гидратные соединения, образование которых происходит в естественных условиях твердения и характеризуется образованием особой структуры: волокнистой или иголь-

The results of research in the field of chemical modification of hydration cement-containing materials are shown. Variants of organo-mineral compositions are considered, the addition of which affects the hydration reaction of the exothermic process with the formation of complex hydrated compounds of complex structure during hardening and leads to an increase in the physical and mechanical characteristics of the material with an increase in durability. The features of each variant of chemical modification are accompanied by the results of thermodynamic calculations, and the effectiveness of chemical modification methods is evaluated.

Key words: activation; additive; chemical corrosion; chemical modification; complex composition; exothermic process; hydration; hydrosilicates; organo-mineral composition; physical and chemical synthesis; structure.

чатой, что способствует повышению физико-механических характеристик: трещиностойкости, морозостойкости, коррозионной стойкости материала; при этом вновь образованные гидратные фазы отличаются повышенной твердостью¹.

Анализ технических и технологических решений в производстве таких материалов показал, что не в полной мере учитываются потенциальные возможности веществ, участвующих в гидратации цементсодержащей системы при естественном твердении. Так, в работе² представлены добавки к цементсодержащей системе в виде композиции наноразмерных дисперсий. Отмечается, что проникающая способность наночастиц и увеличение контактов орбиталей *p* и *d* электронных полей приводит к повышению прочности кова-

Дата поступления 13.02.23

лентных связей с образованием комплексных гидратных соединений сложной структуры, а это в свою очередь обеспечивает повышенная твердость и пониженную растворимость, что влияет на долговечность материала. Реакционно-активное воздействие на твердеющую цементную систему также предполагает высокую степень гидратации с образованием тоберморитоподобных низкоосновных гидросиликатов CSH (I) комплексного состава, без внешнего энергвоздействия, с ускоренным процессом формирования физико-механических свойств твердеющей структуры искусственного камня.

Интерес вызывает вопрос возможности образования комплексных гидратных соединений сложной структуры при гидратации твердеющей системы в условиях естественного твердения.

Результаты термодинамических расчетов, физико-химического синтеза цементной системы твердеющей в естественных условиях положительной температуры с учетом начальных и конечных термодинамических параметров, представлены в табл. 1.

Термодинамический анализ реакций, представленных в табл. 1, показал, самопроизвольно, но с небольшой скоростью, о чем можно утверждать по незначительной величине изобарно-изотермического потенциала ΔG_{298}^0 , могут протекать только химические реакции №1 и 2, основными продуктами которых являются тоберморитоподобные гидросиликаты типа CSH (I) и портландит.

Анализ химических реакций с №3–5 показывает, что самопроизвольное образование вышеуказанных комплексных гидратных соединений, обладающих сложной структурой и повышенной твердостью, при гидратации в естественных условиях твердения является невозможным, но возможно при тепло-энергетическом или химическом воздействии с изменением свободной энергии цементсодержащей системы (ЦС) и повышении ре-

акционной активности. Образование гидратных соединений в указанных химических реакциях, как правило, характерно для высокопрочного цементного камня при высокой температуре и давлении.

Для образования максимально плотной структуры цементного камня применяют пластификаторы органического происхождения.

В работе ³ в качестве поверхностно-активной составляющей рассмотрены поликарбоксилатные полимеры пластифицирующего действия и низкой водопотребности.

Высокоэффективная химическая активация нового типа предполагает использование минеральной добавки в виде золя кремниевой кислоты (H_4SiO_4), наночастицы которой обладают высокой поверхностной энергией и влияют на реакционную активность цементной системы.

Исследуя полифункциональные возможности активирующих добавок, разработаны технические решения с использованием нового типа эффективной химической активации цементной системы, до уровня соответствующего высокоэнергозатратному гидротермальному синтезу.

Совместное воздействие компонентов разработанной органо-минеральной композиции позволяет обеспечить повышение гидратации цементной системы и снижение энергозатрат при твердении.

Для получения высокопрочного цементного камня теоретически определялись сочетание исходных и конечных компонентов, которые с термодинамической точки зрения способны влиять на образования вышеуказанных комплексных гидратных соединений, в основном низкоосновных сложного состава.

Для понижения основности гидратных соединений в твердеющую систему добавляли диоксид кремния в виде золя кремниевой кислоты.

При протекании самопроизвольной химической реакции гидратации силикат содержащих

Таблица 1

Термодинамические характеристики процессов реакции гидратации цементсодержащей системы

№ п/п	Реакции, лежащие в основе твердения цементсодержащей системы	Термодинамические характеристики реакции	
		ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
1	$3CaO \cdot SiO_2 + 2.17 H_2O = 2CaO \cdot SiO_2 \cdot 1.17H_2O + Ca(OH)_2$	-63.754	-78.352
2	$2CaO \cdot SiO_2 + 1.17 H_2O = 2CaO \cdot SiO_2 \cdot 1.17H_2O$	-22.902	-50.244
3	$3[3CaO \cdot SiO_2] + 3[2CaO \cdot SiO_2] + 13 H_2O = 5CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 3H_2O + 2CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O + 8Ca(OH)_2$ (фошагит) + (гиролит)	798.301	659.438
4	$3[3CaO \cdot SiO_2] + 6[2CaO \cdot SiO_2] + 19H_2O = 5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5H_2O + 5CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 3H_2O + 11Ca(OH)_2$ (тоберморит) + (фошагит)	613.3	634.023
5	$3[3CaO \cdot SiO_2] + 2[2CaO \cdot SiO_2] + 11H_2O = 5CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 3H_2O + 3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O + 5Ca(OH)_2$ (афвиллит) + (фошагит)	924.31	818.779

минералов портландцемента в присутствии золя кремниевой кислоты были проведены термодинамические расчеты для оценки возможного образования труднорастворимых комплексных гидратных соединений. По данным проведенных термодинамических расчетов (табл. 2) теоретически определено, что в естественных условиях твердения возможно самопроизвольное образование низкоосновных гидросиликатов.

Так, предполагается образование гидратных соединений сложного состава, таких как тоберморит $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$; гиролит $2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; ксонотлит $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; гиллебрандит $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; афвиллит $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; фошагит $4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, которые являются труднорастворимыми гидросиликатами и обладают достаточно высоким показателем твердости, который изменяется от 3 до 4.5 единиц по шкале Мооса, их присутствие в цементном камне придает особую прочность материалу, в то время как гидросиликаты типа CSH (I) по реакции 1 и 2 являются менее твердыми и менее прочными.

Таким образом, нанодисперсии $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ оказывают физико-химическое влияние на возможное образование низкоосновных гидросиликатов: гиролит $2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ и твердых гидратных соединений: низкоосновный гиллебрандит $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и афвиллит $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, которые, как правило, образуются при высокой температуре гидротермального синтеза ⁴.

При разработке и подборе компонентов органо-минеральной композиции, определено рациональное соотношение между 20% водным раствором поликарбоксилатных полимеров (ПКП) и 20% водным раствором золя кремниевой кислоты (ЗКК). Оценка эффективности суммарного действия исследуемых компонентов производилась по изменению подвижности растворной смеси и

прочности раствора. Если смесь обладает повышенной гидратационной активностью, то скорость и глубина протекания гидратационных процессов формируют качество создаваемого искусственного камня, характеристики которого достигают повышенных значений твердости, прочности и долговечности при максимально плотной и прочной структуре камня. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Анализ данных, представленных в табл. 3, показывает, что совместное присутствие водного раствора поликарбоксилатных полимеров и золя кремниевой кислоты является благоприятным. Их совместное присутствие в системе взаимно усиливает эффект действия каждого компонента. Результаты исследования показали, что максимальная эффективность действия достигается при соотношении 20%-го водного раствора поликарбоксилатов и 20%-го водного раствора золя кремниевой кислоты в соотношении 1.86 : 1. Данное соотношение компонентов принято рациональным и является основой для создаваемой органо-минеральной кремнезоль-карбоксилатной композиции (КЗКК).

Экспериментально установлено, при рациональном количестве органо-минеральной композиции, которое составляет 1% мас. от массы цемента, достигается повышенная подвижность цементосодержащей системы, что позволяет уменьшить водоцементное отношение на 28%, повысить прочность камня на сжатие на 83–70 % в раннем возрасте и более чем на 60% в проектном возрасте, что позволяет в возрасте 7 сут достигать значения прочности на 30% выше проектного значения контрольного образца.

Таким образом, кремнезоль-карбоксилатная композиция обладает повышенным пластифицирующим и активирующим эффектами действия.

Таблица 2

Теоретические результаты термодинамического расчета процесса гидратации цементосодержащей системы в присутствии золя кремниевой кислоты

№ п/п	Гидратационный процесс в основе твердения цементосодержащей системы	Термодинамические характеристики реакции	
		ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
1	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2.17 \text{H}_2\text{O} = 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1.17\text{H}_2\text{O}$	-63.754	-78.352
2	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 1.17 \text{H}_2\text{O} = 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1.17\text{H}_2\text{O}$	-22.902	-50.244
3	$3[3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2] + 6[2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2] + 7[\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}] = 5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O} + 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} + 7[2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (гиролит)+(гиллебрандит)	-896.373	-883.276
4	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2[2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2] + 6[\text{H}_4\text{SiO}_4] = 5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O} + 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$ (гиролит)	-312.614	-354.087
5	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2[2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2] + 4[\text{H}_4\text{SiO}_4] = 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$ (гиллебрандит)	-253.676	-294.7
6	$3[3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2] + 2[2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2] + 4[\text{H}_4\text{SiO}_4] + 1.5\text{H}_2\text{O} = 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} + 4[2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (афвиллит)+(гиролит)+(гиллебрандит)	-508.057	-544.131

Изменение физико-механических характеристик растворной цементосодержащей песчаной смеси и камня в присутствии водных растворов смеси поликарбоксилатных полимеров в сочетании с ЗКК

№ п/п	Расход материала на 1 м ³ , кг				В/Ц	Подвиж- ность по погруже- нию конуса, Л _к , см	Прочность на сжатие, МПа/%			
	ПЦ 500 Д0	Песок с М _к = 2.26	Добавки органо- минеральной композиции				вода	Возраст камня, сутки		
			20% водн. р-р ПКП	20% водн. р-р ЗКК				3	7	28
1 Контр.	500	1325	-	-	260	0.52	2.0	4.6/100	12.4/100	16.2/100
2	500	1325	5.0	-	260	0.52	10.0	6.7/146	16.6/134	20.8/129
3	500	1325	4.0	1.0	260	0.52	10.8	7.0 /152	17.0/137	21.4/132
4	500	1325	3.25	1.75	260	0.52	12.6	8.4 /183	21.1/170	26.2/162
5	500	1325	2.5	2.5	260	0.52	11.2	8.0 /174	20.0/160	25.4/157
6	500	1325	1.75	3.25	260	0.52	8.6	7.9 /172	19.7/159	25.3/156
7	500	1325	3.25	1.75	187	0.37	3.6	9.0 /196	22.8/184	28.7/177

В работе ⁵ рассмотрены нанодисперсии SiO₂·nH₂O, обладающие повышенной поверхностной энергией, которые способны оказывать двойное действие: каталитическое за счет снижения энергии активации взаимодействующих минералов портландцемента и реакционное, которое состоит в том, что частицы SiO₂·nH₂O, входящие в состав новых гидратных соединений, при физико-

химическом синтезе с понижением основности способствуют образованию гидросиликатов комплексного состава.

Таким образом, перспективы химической модификации высокофункциональных бетонов естественного твердения в основном представляются в рациональном подборе компонентов сырьевого состава ⁶.

Литература

1. Калашников В.И., Суздальцев О.В., Дрянин Р.А., Сехпосян Г.П. Роль дисперсных и тонкозернистых наполнителей в бетонах нового поколения // Известия вузов. Строительство. – 2014. – №7. – С.11-21.
2. Пухаренко Ю.В., Староверов В.Д. Роль комплексных добавок в получении долговечных цементных композитов // Научный электронный архив <http://econf.rae.ru/article/6987>.
3. Сватовская Л.Б., Соловьева В.Я., Масленникова Л.Л. и др. Термодинамический и электронный аспекты свойств композиционных материалов для строительства и экозащиты. – СПб.: Стройиздат СПб, 2004. – С.73-87.
4. Изотов В.С., Ибрагимов Р.А. Новые комплексные добавки на основе эфиров поликарбоксилатов // Строительные материалы. – 2012. – №3-4. – С.34-35.
5. Степанова И.В. Особенности физико-химических процессов цемента при введении добавки Hardness-M // Новые исследования в материаловедении и экологии: сб. науч. тр. Вып. 6. – СПб.: ПГУПС, 2006. – С.56-57.
6. Соловьева В.Я., Смирнова Т.В., Степанова И.В., Сурков В.Н. и др. Инженерно-химические технологические аспекты получения цементных композиций улучшенного качества с наноструктурными элементами. – СПб.: ПГУПС, 2013. – 76 с.

References

1. Kalashnikov V.I., Suzdaltsev O.V., Dryanin R.A., Sekhposyan G.P. *Rol' dispersnykh i tonkozernistykh napolniteley v betonakh novogo pokoleniya* [The role of dispersed and fine-grained fillers in new generation concretes]. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo* [News of higher educational institutions. Construction], 2014, no. 7, pp.11-21.
2. Pukharensko Yu.V., Staroverov V.D. *Rol' kompleksnykh dobavok v poluchenii dolgovetchnykh tsementnykh kompozitov* [The role of complex additives in obtaining durable cement composites]. Scientific electronic archive <http://econf.rae.ru/article/6987>.
3. Svatovskaya L.B., Solovieva V.Ya., Maslennikova L.L. *Termodinamicheskiy i elektronnyy aspekty svoystv kompozitsionnykh materialov dlya stroitel'stva i ekozashchity* [Thermodynamic and electronic aspects of the properties of composite materials for construction and environmental protection]. St. Petersburg, Stroyizdat Publ., 2004, pp.73-87.
4. Izotov V.S., Ibragimov R.A. *Novyye kompleksnyye dobavki na osnove efirov polikarboxylatov* [New complex additives based on polycarboxylate ethers]. *Stroitel'nyye materialy* [Building materials], 2012, no. 3-4, pp.34-35.
5. Stepanova I.V. *Osobennosti fiziko-khimicheskikh protsessov tsementa pri vvedenii dobavki Hardness-M* [Features of the physical and chemical processes of cement with the introduction of the additive Hardness-M]. *Novyye issledovaniya v materialovedenii i ekologii: sb. nauch. tr.* [New research in materials science and ecology: coll. scientific tr.]. Issue. 6. St. Petersburg, PGUPS Publ., 2006, pp.56-57.
6. Solovieva V.Ya., Smirnova T.V., Stepanova I.V., Surkov V.N. *Inzhenerno-khimicheskiye tekhnologicheskiye aspekty polucheniya tsementnykh kompozitsiy uluchshennogo kachestva s nanostrukturnymi elementami* [Engineering and chemical technological aspects of obtaining cement compositions of improved quality with nanostructural elements]. St. Petersburg, PGUPS Publ., 2013, 76 p.