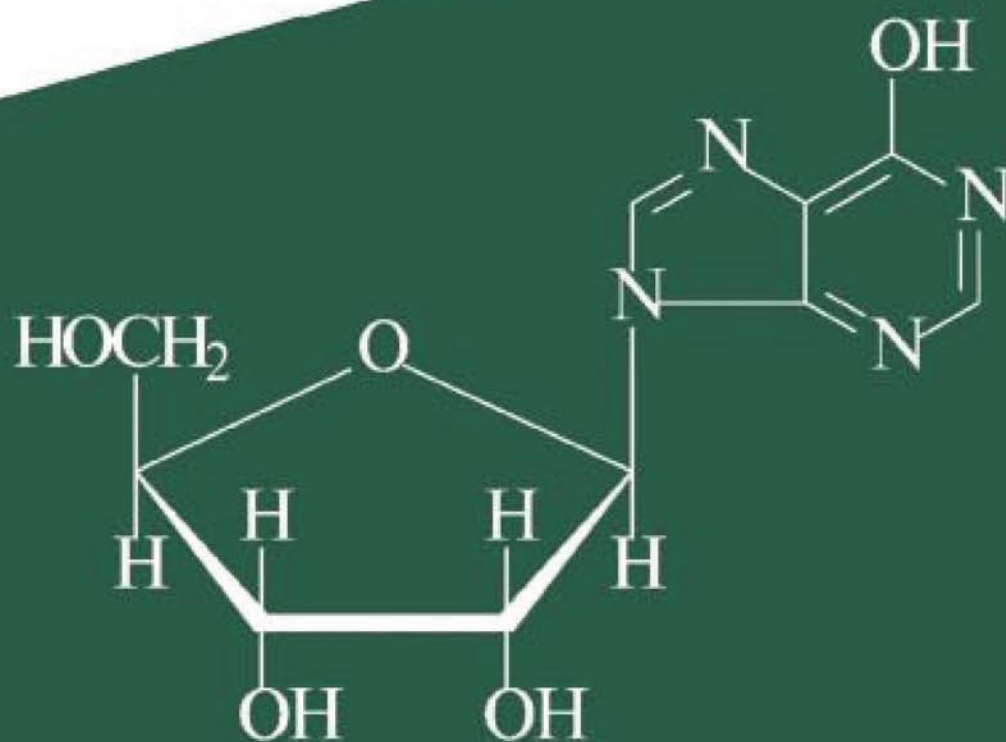


12+



ISSN 0869-8406

БАШКИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ



Том 31 №2 2024

12+ БАШКИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Основан в 1993 г.

Выходит 4 раза в год

УЧРЕДИТЕЛИ:

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

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

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

ИЗДАТЕЛЬ:

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

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

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

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

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

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

РЕДКОЛЛЕГИЯ

НАТАЛИНИ Бенедетто – профессор Университета Перуджа, Италия

ИЛИШ Иштван – руководитель института фармацевтического анализа Университета Сегед, Венгрия

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

РЕДАКЦИЯ

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

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

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

ISSN 0869-8406

Журнал распространяется по подписке.

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

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

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

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

Сайт журнала: **www.bcj.rusoil.net.**

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

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

e-mail: reaktiv2003@mail.ru.

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

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

Подписано в печать 01.07.2024. Дата выхода в свет 10.07.2024.

Формат 60x84 ¹/₈. Усл. печ. л. 14,25. Тираж 500 экз. Заказ №92.

Содержание

Contents

Раздел 1.4.3.

Органическая химия

Егоров В. А., Хасанова Л. С., Гималова Ф. А.
Новые гибриды кросс-сопряженных цикlopентеноновых
простагландинов и экзометилиденциклопентен-1,3-дионов
из 6,7-дихлор-1,4-диоксаспиро[4.4]нон-6-ен-8-она

5 Egorov V. A., Khasanova L. S., Gimalova F. A.
New Hybrids of Cross-Conjugated Cyclopentenone
Prostaglandins and Exomethylidene Cyclopentene-1,3-Diones
from 6,7-Dichloro-1,4-Dioxaspiro[4.4]Non-6-En-8-One

Адзияхметова С. Л., Поздняков Д. И.,
Дибизева Н. М., Оганесян Э. Т.
Исследование процесса гидролиза икарина

10 Adzhiakhmetova S. L., Pozdnyakov D. I.,
Dibizheva N. M., Oganesyanyan E. T.
Study of the Process of Icarin Hydrolysis

Чанышева А. Р., Привалов Н. В., Зорин В. В.
Стереонаправленный синтез
(R)-(+)-1-(4-нитрофенил)этанола

15 Chanysheva A. R., Privalov N. V., Zorin V. V.
Stereodirectional Synthesis
of (R)-(+)-1-(4-Nitrophenyl)Ethanol

Бабкин В. А., Андреев Д. С., Игнатов А. В.,
Титова Е. С., Рахимов А. И.
Энергия активации и тепловой эффект стадии
инициирования катионной полимеризации этилена,
пропилена и изобутилена в присутствии аквакомплекса
хлорида алюминия

18 Babkin V. A., Andreev D. S., Ignatov A. V.,
Titova E. S., Rakhimov A. I.
Activation Energy and Thermal Effect of the Initiation Stage
of Cationic Polymerization of Ethylene, Propylene
and Isobutylene in the Presence of Aluminum Chloride
Aquacomplex

Борисова Ю. Г., Мусин А. И.,
Раскильдина Г. З., Султанова Р. М.
Гетерогенные кислотные катализаторы
в синтезе циклических ацеталей

25 Borisova Yu. G., Musin A. I.,
Raskil'dina G. Z., Sultanova R. M.
Heterogeneous Acid Catalysts
in the Synthesis of Cyclic Acetals

Ибрагимова Р. М., Жулин К. А., Зайнашев А. Т.,
Зорин А. В., Зорина Л. Н.
Синтез рацемических этил 3-дихлорфенил-3-
гидроксипропаноатов

28 Ibragimova R. M., Zhulin K. A., Zaynashev A. T.,
Zorin A. V., Zorina L. N.
Synthesis of Racemic Ethyl 3-Dichlorophenyl-3-
Hydroxypropanoates

Султанова Д. Ф., Алиева Л. И., Мамедов Д. Ш.
Применение производных дикарбоновых кислот
в качестве регуляторов роста растений

31 Sultanova D. F., Aliyeva L. I., Mammadov D. Sh.
Application of Dicarboxylic Acids Derivatives
as Plant Growth Regulators

Ахметова В. Р., Русаков И. В., Абдрахманов А. М.,
Шарипов Г. Л., Джемилев У. М.
Гетероциклизация олефинов с элементарной серой
в ультразвуковом кавитационном поле

37 Akhmetova V. R., Rusakov I. V., Abdrakhmanov A. M.,
Sharipov G. L., Dzhemilev U. M.
Heterocyclization of Olefins with Elemental Sulfur
in Ultrasonic Cavitation Field

Раздел 1.4.9.

Биоорганическая химия

Мошарева В. А., Казин В. Н.
Влияние постоянного магнитного поля
на окислительные превращения адреналина

43 Moshareva V. A., Kazin V. N.
Influence of a Constant Magnetic Field
on Oxidative Transformations of Adrenaline

Мамедова П. Ш., Шамилов В. М., Бабаев Э. Р.,
Новрузова Х. И., Эйвазова И. М., Джафаров С. С.
Изучение взаимодействия углеродных наноматериалов
и микробных сообществ в процессах нефтедобычи

47 Mammadova P. Sh., Shamilov V. M., Babayev E. R.,
Novruzova H. I., Eyvazova I. M., Jafarov S. S.
Studying the Interaction of Carbon Nanomaterials
and Microbial Communities in Oil Production

Раздел 1.4.12.

Нефтехимия

Шавшукова С. Ю., Грачев С. Д.
Состояние и перспективы развития производства
синтетических смазочных масел

52 Shavshukova S. Yu., Grachev S. D.
The Status and Prospects of Development
of the Synthetic Lubricating Oils Production

Кадырлы В. С., Ибрагимова М. Д.
Синтез эфиров норборнен карбоновой кислоты
в глубоких эвтектических растворителях

62 Kadyrly V. S., Ibragimova M. D.
Synthesis of Esters of Norbornene Carboxylic Acid
in the Presence of Deep Eutectic Solvents

Содержание	Contents
Раздел 1.4.12.	Нефтехимия
Шишков А. Ю., Хлебникова Т. Д., Гришина И. Н., Хамидуллина И. В., Хлебников В. Н. Получение и эффективность нефтесодержащих водоизолирующих композиций для месторождений с минерализованной водой	67 Shishkov A. Yu., Khlebnikova T. D., Grishina I. N., Khamidullina I. V., Khlebnikov V. N. Obtaining and Effectiveness of Oil-Containing Water-Insulating Compositions for Fields with Mineralized Water
Мехдиева Л. А., Мамедова П. Ш., Бабаев Э. Р. Биологически активные азометины и их применение	72 Mehdiyeva L. A., Mamedova P. Sh., Babayev E. R. Biologically Active Azomethines and Their Applications
Раздел 2.6.10.	Технология органических веществ
Пузин Ю. И., Пузин П. Ю. Влияние титаноцендихлорида на растворную полимеризацию метилметакрилата	81 Puzin Yu. I., Puzin P. Yu. Effect of Titanocene Dichloride on Solution Polymerization of Methyl Methacrylate
Раздел 2.6.12.	Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ
Пронченков И. А., Антонов С. А., Матвеева А. И., Бартко Р. В., Жмаева Е. В., Никульшин П. А. Современное состояние и перспективы развития технологий обезмасливания гачей без использования растворителей	87 Pronchenkov I. A., Antonov S. A., Matveeva A. I., Bartko R. V., Zhmaeva E. V., Nikulshin P. A. Current State and Prospects for Development of Technologies for Deoiling of the Gatch Without the Use of Solvents
Садретдинов И. Ф., Султанбекова И. А., Слобода А. В. Промышленные испытания новых типов ингибиторов коррозии для замкнутых водных контуров охлаждения компрессоров	96 Sadretdinov I. F., Sultanbekova I. A., Sloboda A. V. Industrial Testing of New Types of Corrosion Inhibitors for Closed Water Cooling Circuits of Compressors
Раздел 2.6.13.	Процессы и аппараты химических технологий
Липин А. А., Липин А. Г., Крисанова В. А. Влияние температурного режима на кинетику выделения питательных веществ из капсулированного удобрения	102 Lipin A. A., Lipin A. G., Krisanova V. A. Effect of Temperature on the Kinetics of Nutrient Release from Encapsulated Fertiliser
Раздел 1.4.2	Аналитическая химия
Игзакова З. И., Галияхметова Э. Х., Кудашкина Н. В., Галияхметова Р. Р. Изучение флавоноидов в траве <i>Crambe Abyssinica Hochst.</i>	108 Igzakova Z. I., Galiakhmetova E. Kh., Kudashkina N. V., Galiakhmetova R. R. The Study of Flavonoids in the Herb <i>Crambe Abyssinica Hochst.</i>

В. А. Егоров (к.х.н., с.н.с.), Л. С. Хасанова (к.х.н., н.с.), Ф. А. Гималова (д.х.н., проф., в.н.с.)

НОВЫЕ ГИБРИДЫ КРОСС-СОПРЯЖЕННЫХ ЦИКЛОПЕНТЕНОНОВЫХ ПРОСТАГЛАНДИНОВ И ЭКСОМЕТИЛИДЕНЦИКЛОПЕНТЕН-1,3-ДИОНОВ ИЗ 6,7-ДИХЛОР-1,4-ДИОКСАСПИРО[4.4]НОН-6-ЕН-8-ОНА

Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН,
лаборатория синтеза низкомолекулярных биорегуляторов
450054, г. Уфа, пр. Октября, 71; e-mail: fangim@anrb.ru

V. A. Egorov, L. S. Khasanova, F. A. Gimalova

NEW HYBRIDS OF CROSS-CONJUGATED CYCLOPENTENONE PROSTAGLANDINS AND EXOMETHYLIDENE CYCLOPENTENE-1,3-DIONES FROM 6,7-DICHLORO-1,4-DIOXASPIRO[4.4]NON-6-EN-8-ONE

Ufa Institute of Chemistry of Ufa Federal Research Centre of the RAS
69, Prospekt Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia; e-mail: fangim@anrb.ru

На основе 6,7-дихлор-1,4-диоксаспиро[4.4]нон-6-ен-8-она по реакции альдольно-кетоновой конденсации с этиловым эфиром 7-оксогептановой кислоты с последующим исчерпывающим дехлорированием с помощью Zn и гидролизом диоксолановой защитной группы действием метилата натрия получены новые синтетически и фармакологически перспективные кросс-сопряженные цикlopентен-1,3-дионы – 6-(6-этоксикарбонилгексилден)-1,4-диоксаспиро[4.4]нон-8-ен-7-он и 3-метокси-5-(6-метоксикарбонилгексилден)-2-хлорциклопент-2-ен-1,4-дион.

Ключевые слова: альдольно-кетоновая конденсация; блок-синтоны; 6,7-дихлор-1,4-диоксаспиро[4.4]нон-6-ен-8-он; синтез; этил 7-оксогептаноат.

Работа выполнена по теме №122031400261-4 госзадания УФИХ УФИЦ РАН.

В последнее время в ряду простаноидов особый интерес вызывают цикlopентеноновые простагландины (ПГ), проявляющие мощные антираковые, противовоспалительные и антивирусные свойства^{1–3}. Они являются активными в мМ и нМ концентрациях и селективно действуют в отношении некоторых трудно поддающихся лечению раковых клеток. В этом ряду известен метиловый эфир Δ^7 -PGA₁, применяемый при лечении рака яичников⁴, а его 13,14-дигидро-15-дезоксипро-аналог (TEI-9826) обладает высокой активностью *in vivo* в отношении цисплатин-резистентных опухолей^{5, 6}.

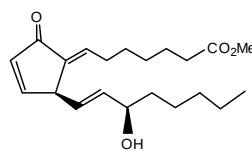
Дата поступления 21.01.24

Based on 6,7-dichloro-1,4-dioxaspiro[4.4]non-6-en-8-one by aldol-crotonic condensation reaction with 7-oxoheptanoic acid ethyl ester, followed by exhaustive dechlorination with Zn and hydrolysis of the dioxolane protecting group by the action of sodium methoxide, new synthetically and pharmacologically promising cross-conjugated cyclopenten-1,3-diones: 6-(6-ethoxycarbonylhexylidene)-1,4-dioxaspiro[4.4]non-8-en-7-one and 2-chloro-3-methoxy-5-(6-methoxycarbonylhexylidene)cyclopent-2-ene-1,4-dione were obtained.

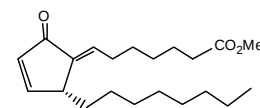
Key words: aldol-crotonic condensation; block synthons; 6,7-dichloro-1,4-dioxaspiro[4.4]non-6-en-8-one; ethyl 7-oxo-heptanoate; synthesis.

The work was carried out on topic no.122031400261-4 of the state assignment of the Ufa Institute of Chemistry of Ufa Federal Research Centre of the RAS.

аналог (TEI-9826) обладает высокой активностью *in vivo* в отношении цисплатин-резистентных опухолей^{5, 6}.



Метиловый эфир Δ^7 -PGA₁



Метиловый эфир
13,14-дигидро-15-дезокс-энт- Δ^7 -PGA₁
(TEI 9826)

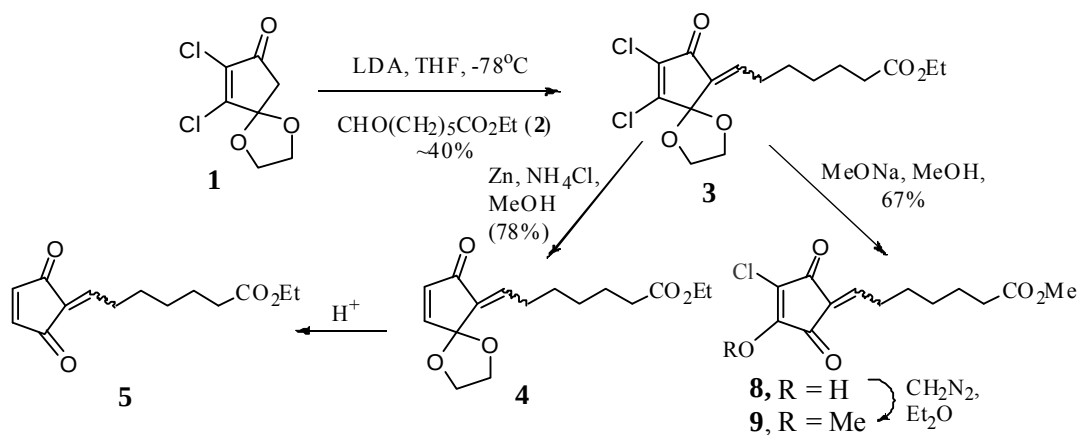
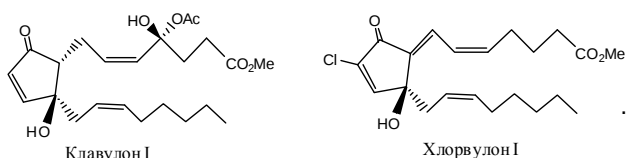
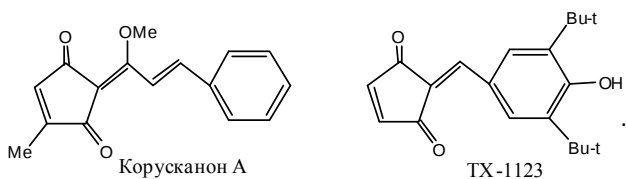


Схема 1

Кроме того, следует отметить, что среди циклопентеноновых простагландинов особый интерес вызывают представители так называемых «морских» протаноидов. Среди них хлорвулоны и пунагландины^{7,8}, содержащие атом хлора в циклической еноновой части молекулы, обладают противоопухолевой активностью на порядок выше, чем клавулоны⁹:



В ряду антифунгального и противоопухолевого действия производных функционализированных 2-экзометилиденциклопент-4-ен-1,3-дионов можно выделить корусканон А¹⁰ и ТХ-1123¹¹. Первый из них высокоактивен против трех основных патогенных грибов *Candida albicans* и *Cryptococcus neoformans*, двух основных условно-патогенных микроорганизмов, связанных с больными СПИДом, а ингибитор протеинкиназы ТХ-1123 показывает мощную противоопухолевую активность:



Данная работа посвящена практическому синтезу новых функционализированных блоков для аналогов циклопентеновых простагландинов и биоактивных циклопент-4-ен-1,3-дионов. Для осуществления этой задачи нами была изучена реакция альдольно-кетоновой конденсации ранее полученного в лаборатории дихлорциклопентен-1-она **1**¹² с альдегидом **2**. Реакция литиевого еноля соединения **1**, генерированного действием диизопропиламида лития в ТГФ при минус 78 °С,

с альдегидом **2** приводит с умеренным выходом (~40%) к алкилиденциклопентенону **3** в виде смеси *E,Z*-изомеров в соотношении ~2:1 (по данным ЯМР ¹H) (схема 1).

Альдегид **2**, необходимый для реакции конденсации, был синтезирован нами в 2 стадии из диэтилкетала циклогептанона **6** согласно схеме 2. Для этого енолэфир **7**, полученный по известной методике из кетала **6**¹³, озонолитическим расщеплением в CH₂Cl₂ при минус 78 °С превратили в альдегид **2**.

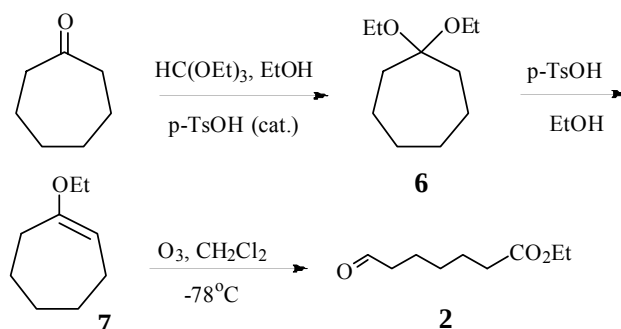


Схема 2

Дехлорированием соединения **3** системой Zn–NH₄Cl–MeOH был получен енон **4**, пригодный для использования в синтезе фармакологически перспективных циклопентеновых и алкилиденциклопентеновых простагландинов (например, аналогов клавулонов, TEI-9826, простагландина 7-PGA₁ и др.).

Гидролиз диоксолановой защитной группы соединения **3** в условиях, описанных нами ранее¹⁴, и последующее метилирование енольной гидроксильной группы полученного дикетона **8** действием диазометана приводит к блоку **9** (схема 1).

Синтезированные блоки **4** и **9**, сочетающие в структурах сигнатурные фрагменты корусканона А и ТХ-1123 (2-экзометилиденциклопент-4-ен-1,3-дионы), а также кросс-сопряженных цикло-

пентеноновых простагландинов, являются гибридными структурами, упомянутыми в названии статьи.

Таким образом, на основе 4,4-этилендиокси-2,3-дихлорциклопент-2-енона синтезированы перспективные блоки для применения в синтезе циклопентеноновых простагландинов и фармакологически перспективных экзоалкилиденциклопентенонов.

Экспериментальная часть

ИК спектры получены на спектрофотометрах Specord M-80 и Shimadzu IR Prestige-21 в тонком слое или вазелиновом масле. Спектры ЯМР записаны на спектрометре Bruker AM-300 [300 (^1H) и 75.47 МГц (^{13}C)] для растворов в CDCl_3 , внутренний стандарт – ТМС. Масс-спектры ионизации электрораспылением (ИЭР, ESI [*electrospray ionization*]) были получены на ВЭЖХ масс-спектрометре LCMS-2010EV (Shimadzu) (шприцевой ввод, раствор образца в хлороформе/ацетонитриле при расходе 0.1 мл/мин, элюент – ацетонитрил/вода (95/5) в режиме регистрации положительных ионов при потенциале игольчатого ионизирующего электрода 4.5 кВ. Элементный анализ выполнен на CHNS-анализаторе «Euro-EA 3000». Ход реакции контролировали методом ТСХ на пластинках Сорбфил (Россия) с обнаружением веществ с помощью щелочного раствора перманганата калия. Продукты синтеза выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (30–60 г адсорбента на 1 г вещества), в качестве элюентов использовали свежеперегнанные растворители.

1-Этоксциклогептен (7). К смеси 10 г (0.089 моль) циклогептанона, 34.5 мл (0.272 моль) ортомуравьиного эфира и 51 мл безводного этанола добавили 100 мг моногидрата *n*-толуолсульфокислоты в 3 мл этанола и кипятили с обратным холодильником в течение 10–20 мин. Реакционную смесь охлаждали в бане со льдом, нейтрализовали раствором NaOEt , приготовленным из 0.22 г Na и 2.2 мл EtOH . Затем отгоняли в вакууме EtOH и образовавшийся этиловый эфир *o*-муравьиной кислоты, а остаток перегоняли в вакууме, собирая фракцию с $T_{\text{кип.}}$ 70–80 °C/30 мм рт. ст. Получили 13.3 г (80%) кетала **6**.

Смесь 7.62 г (3.16 ммоль) диэтилкетала **6** и 2.8 мг (0.16 ммоль) моногидрата *n*-толуолсульфокислоты кипятили в перегонной установке, в которой непрерывно отгонялся образующийся в процессе реакции этанол ($T_{\text{кип.}}$ 78 °C / 760 мм рт. ст.). По окончании реакции и отгонки этанола температуру поднимали до 156 °C и отогнали 5 г этоксциклогептена **7** в виде бесцветной жидко-

сти. После повторной перегонки получили 4.5 г (69%) чистого соединения **7**. $T_{\text{кип.}}$ 65–70 °C/15 мм рт. ст. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 1.27 т (3H, CH_3 , J 7.07 Гц), 1.55 м (4H, CH_2), 1.69 м (2H, CH_2), 2.03 д (1H, J 6.6 Гц) и 2.07 д (1H, C^7H_2 , J 6.6 Гц), 2.26 м (2H, C^3H_2), 3.59 к (2H, OCH_2 , J 7.08 Гц), 4.69 т (1H, $=\text{CH}$, J 6.9 Гц).

Этиловый эфир 7-оксептановой кислоты (2). Через раствор 4.1 г (29.3 ммоль) соединения **7** в 20 мл безводного CH_2Cl_2 при минус 70 °C при перемешивании пропускали озono-кислородную смесь до появления голубой окраски. Избыток O_3 из реакционной массы выдували аргоном, добавляли 5 мл Me_2S , перемешивали 30 мин при минус 60 °C, затем 6 ч при комнатной температуре. Реакционную массу упарили, остаток растворяли в CHCl_3 и промывали насыщенным раствором NaCl , органический слой отделяли, сушили MgSO_4 и упаривали. Получили 3.03 г (65%) альдегидоэфира **2** в виде бесцветного масла. ИК спектр, ν , см^{-1} : 953, 1058, 1103, 1138, 1157, 1180, 1207, 1251, 1309, 1373, 1437, 1697, 1730, 2721, 2859, 2928. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 1.23 т (3H, CH_3 , J 7.02 Гц), 1.35 м (2H, C^4H_2), 1.63 кв (4H, C^3H_2 , C^5H_2 , J 7.3 Гц), 2.28 д.т (2H, C^6H_2 , J 7.5 и 1.9 Гц), 2.41 д.т (1H, J 1.6, 1.9 и 7.3 Гц) и 2.44 д.т (1H, C^2H_2 , J 1.6, 1.9 и 7.3 Гц), 4.11 к (2H, OCH_2 , J 7.02 Гц), 9.75 д.д (1H, CHO , J 1.9 и 3.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 14.10 (CH_3), 21.46, 28.30 (C^3 , C^5), 24.40 (C^4), 33.47 (C^6), 43.41 (C^2), 64.47 (OCH_2), 178.00 (CO_2), 202.36 (CHO).

8,9-Дихлор-6-(6-этоксикарбонилгексилден)-1,4-диоксапиридо[4,4]-нон-8-ен-7-он (3). В атмосфере аргона к охлажденному до минус 10 °C раствору 0.25 мл (1.72 ммоль) *i*- Pr_2NH в 6 мл безводного ТГФ добавляли по каплям 1.3 мл (1.72 ммоль) 1.3 н. раствора BuLi в гексане, реакционную массу перемешивали 15 мин и добавляли по каплям раствор из 0.2 г (1.43 ммоль) соединения **1** в 3 мл ТГФ. Затем через 15 мин реакционную массу охлаждали до минус 78 °C и добавляли по каплям раствор 0.16 г (1.44 ммоль) альдегидоэфира **2** в 6 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при минус 78 °C и 2 ч при комнатной температуре, добавили 2–3 мл насыщенного раствора NH_4Cl , перемешивали 10 мин, ТГФ упарили, остаток экстрагировали CHCl_3 . Объединенные органические слои промыли насыщенным раствором NaCl , сушили MgSO_4 и упарили, получили 0.13 г (40%) соединения **3** в виде смеси *E,Z*-изомеров в соотношении ~2:1. Бесцветное масло. ИК спектр, ν , см^{-1} : 827, 855, 949, 1001, 1034, 1099, 1190, 1254, 1371, 1446, 1601, 1670, 1732, 2868, 2934. Найдено, %: C 51.89, H 5.35, Cl 20.64. $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 51.59, H 5.20, Cl 20.30. Основной изомер. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 1.25 т (3H, J 7.1 Гц, CH_3),

1.32-1.42 м (2H, CH₂), 1.47-1.56 м (2H, CH₂), 1.64 кв (4H, CH₂, *J* 7.5 Гц), 2.26-2.36 м (2H, CH₂), 4.14 к (2H, OCH₂, *J* 7.1 Гц), 4.32 м (3H) и 4.49 т (1H, OCH₂CH₂O, *J* 7.1 и 6.6 Гц), 6.78 т (1H, =CH, *J* 7.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д., CDCl₃): 14.22 (CH₃), 24.56 и 24.67 (C^{3'}, C^{5'}), 27.97 и 28.72 (C^{4'}, C^{2'}), 34.15 (C^{6'}), 60.23 (OCH₂), 66.96 (OCH₂CH₂O), 107.95 (C⁵), 132.64 (C⁸), 136.02 (C⁶), 141.63 (C^{1'}), 154.65 (C⁹), 173.54 (CO₂), 182.53 (C=O). Минорный изомер. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., CDCl₃): 1.24 т (3H, *J* 7.2 Гц, CH₃), 1.32-1.42 м (2H, CH₂), 1.47-1.56 м (2H, CH₂), 1.53 к (2H, CH₂, *J* 7.4 Гц), 2.26-2.36 м (2H, CH₂), 2.79 к (2H, C^{6'}H₂, *J* 7.5 Гц), 4.14 к (2H, OCH₂, *J* 7.1 Гц), 4.32 м (3H) и 4.49 т (1H, OCH₂C–H₂O, *J* 7.1 и 6.6 Гц), 6.37 т (1H, =CH, *J* 7.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д., CDCl₃): 14.22 (CH₃), 24.56 и 24.67 (C^{3'}, C^{5'}), 27.68 и 28.40 (C^{4'}, C^{2'}), 34.09 (C^{6'}), 60.17 (OCH₂), 66.96 (OCH₂CH₂O), 107.31 (C⁵), 133.37 (C⁶), 136.50 (C⁸), 143.94 (C^{1'}), 156.50 (C⁹), 173.54 (CO₂), 183.01 (C=O).

6-(6-Этоксикарбонилгексилден)-1,4-диоксаспиро[4.4]нон-8-ен-7-он (4). К раствору 0.04 г (0.11 ммоль) соединения **3** в 10 мл безводного CH₃OH добавляли 0.08 г (1.24 ммоль) цинковой пыли, 0.08 г NH₄Cl и перемешивали около 8 ч. Осадок отфильтровали, промыли CH₃OH, фильтрат упарили. Остаток растворили в 5 мл CHCl₃, промыли 3 мл насыщенного NaCl, сушили MgSO₄ и упарили. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле и получили 0.02 г (50%) енона **4** в виде смеси *E,Z*-изомеров в соотношении ~2:1. Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 295 [M+H]⁺ (100). Основной изомер. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., CDCl₃): 1.26 т (3H, CH₃, *J* 7.07 Гц), 1.36-1.44 м (2H, CH₂), 1.52-1.58 м (2H, CH₂), 1.65 кв (2H, CH₂, *J* 7.5 Гц), 2.25-2.34 м (4H, CH₂), 4.14 к (2H, OCH₂, *J* 7.07 Гц), 4.17 м (2H) и 4.24 м (2H, OCH₂CH₂O), 6.82 т (1H, =C^{1'}H, *J* 7.96 Гц), 7.24 д (1H, =C⁸H, *J* 0.7 Гц), 7.26 м (1H, =C⁹H). Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д., CDCl₃): 14.23 (CH₃), 24.60 (C^{5'}), 27.92 (C^{2'}), 28.01 (C^{3'}), 28.76 (C^{4'}), 34.13 (C^{6'}), 60.22 (OCH₂), 65.30 (OCH₂CH₂O), 107.88 (C⁵), 131.97 (C⁶), 139.89 (C⁸), 142.54 (C^{1'}), 145.61 (C⁹), 173.62 (CO₂), 185.90 (C⁷=O). Минорный изомер. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., CDCl₃): 1.26 т (3H, CH₃, *J* 7.07 Гц), 1.36-1.44 м (2H, CH₂), 1.52-1.58 м (2H, CH₂), 2.25-2.34 м (4H, CH₂), 2.38 к (2H, CH₂, *J* 7.5 Гц), 4.13 к (2H, OCH₂,

J 7.08 Гц), 4.17 м (2H) и 4.24 м (2H, OCH₂CH₂O), 6.44 т (1H, =C^{1'}H, *J* 7.96 Гц), 7.07 м (1H, =C⁸H), 7.26 м (1H, =C⁹H). Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д., CDCl₃): 14.23 (CH₃), 24.72 (C^{5'}), 27.58 (C^{2'}), 28.41 (C^{3'}), 29.02 (C^{4'}), 33.84 (C^{6'}), 62.61 (OCH₂), 65.59 (OCH₂CH₂O), 102.45 (C⁵), 130.90 (C⁶), 143.81 (C⁸), 144.36 (C^{1'}), 144.99 (C⁹), 173.62 (CO₂), 186.50 (C⁷=O).

3-Метокси-5-(6-метоксикарбонилгексилден)-2-хлорциклопент-2-ен-1,4-дион (9). К 2 мл раствора MeONa в MeOH, полученного из 7.0 мг (0.33 ммоль) Na и 2 мл MeOH, добавили раствор 0.06 г (0.165 ммоль) соединения **3** в 2 мл ТГФ. Реакционную массу перемешивали 1 ч, затем подкисляли конц. HCl до pH 2. Растворители упарили, смесь разбавляли 5 мл насыщенного раствора NaCl и экстрагировали EtOAc (3×5мл), объединенные органические экстракты сушили MgSO₄, растворитель упарили и получили 0.04 г (67%) соединения **8** в виде смеси *E,Z*-изомеров. Полученное маслообразное вещество **8** растворяли в 8 мл диэтилового эфира и при перемешивании добавляли эфирный раствор диазометана до прекращения выделения пузырьков. Реакционную массу перемешивали 30 мин, сушили MgSO₄, растворитель упарили и получили 0.04 г (95%) соединения **9**. Основной изомер. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., CDCl₃): 1.40-1.42 м (2H, C^{4'}H₂), 1.55-1.69 м (5H, C^{3'}H₂, C^{5'}H₂, C^{2'}H₂), 2.38 т (2H, C^{6'}H₂, *J* 6.9 Гц), 2.79-2.90 м (1H, C^{2'}H₂), 3.20 с (3H, OCH₃), 3.67 с (3H, CO₂CH₃), 7.02 т (1H, =CH, *J* 8.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д., CDCl₃): 24.60 (CH₂), 26.28 (CH₂), 28.94 (CH₂), 29.19 (CH₂), 33.88 (C^{6'}), 51.47 (OCH₃), 60.48 (OCH₃), 128.29 (C²), 140.75 (C⁵), 150.74 (CH=), 162.73 (C³), 174.02 (CO₂Me), 191.81 и 196.64 (C=O). Минорный изомер. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., CDCl₃): 1.40-1.42 м (2H, C^{4'}H₂), 1.55-1.69 м (5H, C^{3'}H₂, C^{5'}H₂, C^{2'}H₂), 2.32 т (2H, C^{6'}H₂, *J* 7.4 Гц), 2.79-2.90 м (1H, C^{2'}H₂), 3.21 с (3H, OCH₃), 3.67 с (3H, CO₂CH₃), 6.93 т (1H, =CH, *J* 8.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д., CDCl₃): 24.60 (CH₂), 26.28 (CH₂), 28.94 (CH₂), 29.19 (CH₂), 34.43 (CH₂), 52.92 (OCH₃), 60.48 (OCH₃), 128.90 (C²), 138.09 (C⁵), 150.74 (CH=), 163.36 (C³), 173.70 (CO₂Me), 192.19 и 195.28 (C=O).

Анализы выполнены на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ УФИЦ РАН.

Литература

1. Straus D.S., Glass C.K. Straus D.S., Glass C.K. Cyclopentenone prostaglandins: new insights on biological activities and cellular targets // *Med. Res. Rev.* – 2001. – V.21. – Pp.185-210.
2. Roberts S.M., Santoro M., Sickle E. The emergence of the cyclopentenone prostaglandins as important,

References

1. Straus D.S., Glass C.K. Straus D.S., Glass C.K. [Cyclopentenone prostaglandins: new insights on biological activities and cellular targets]. *Med. Res. Rev.*, 2001, vol.21, pp.185-210.
2. Roberts S.M., Santoro M., Sickle E. [The emergence of the cyclopentenone prostaglandins as important,

- biologically active compounds // *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*. – 2002. – Pp.1735-1742.
3. Elsenbarth G.S., Wellman D.K., Leibovitz H.E. PGA inhibition of chondrosarcoma growth // *Biochem. Biophys. Res. Comm.* – 1974. – V.60. – Pp.1302-1308.
 4. Kato T., Fukushima M., Kurozumi S., Noyori R. Antitumor activity of Δ^7 -prostaglandin A₁ and Δ^{12} -prostaglandin J₂ *in vitro* and *in vivo* // *Cancer Res.* – 1986. – V.46, №7. – Pp.3538-3542.
 5. Fukushima S., Takeuchi Y., Kishimoto S., Yamashita S., Uetsuki K., Shirakawa S., Suzuki M., Furuta K., Noyori R., Sasaki H., Kikuchi Y., Kita T., Yamori T., Sawada J., Kojima M., Hazato A., Kurozumi S., Fukushima M. Antitumor activity, optimum administration method and pharmacokinetics of 13,14-dihydro-15-deoxy- 7-prostaglandin A₁ methyl ester (TEI-9826) integrated in lipid microspheres (Lipo TEI-9826) // *Anti-Cancer Drugs*. – 2001. – V.12, №3. – Pp.221-234.
 6. Sasaki H., Niimi S., Akiyama M., Tanaka T., Hazato A., Kurozumi S., Fukushima S., Fukushima M. Antitumor activity of 13,14-dihydro-15-deoxy- 7-prostaglandin-A₁-methyl ester integrated into lipid microspheres against human ovarian carcinoma cells resistant to cisplatin *in vivo* // *Cancer Res.* – 1999. – V.59, №16. – Pp.3919-3922.
 7. Kikuchi H., Tsukitani Y., Iguchi K., Yamada Y. Clavulones, new type of *Clavularia viridis* Quoy and Gaimard // *Tetrahedron Lett.* – 1982. – V.23. – Pp.5171-5174.
 8. Iguchi K., Kaneta S., Mori K., Yamada Y., Honda A., Mori Y. Chlorovulones, new, halogenated marine prostanoids with an antitumor activity from stolonifer *Clavularia viridis* Quoy and Gaimard // *Tetrahedron Lett.* – 1985. – V.26. – Pp.5787-5790.
 9. Baker B.J., Okuda R.K., Yu P.T.K., Scheuer P.J. Punaglandins: halogenated antitumor eicosanoids from the octocoral *Telesto riisei* // *J. Am. Chem. Soc.* – 1985. – V.107, №10. – Pp.2976-2977.
 10. Li X.-C., Ferreira D., Jacob M.R., Zhang Q., Khan S.I., Elsohly H.N., Nagle D.G., Smillie T.J., Khan I.K., Walker L.A., Clark A.M. Antifungal cyclopentenones from *Piper coruscans* // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V.126. – Pp.6872-6873.
 11. Hori H., Nagasawa H., Ishibashi M., Uto Y., Hirata A., Saijo K., Ohkura K., Kirk K.L., Uehara Y. TX-1123: An Antitumor 2-Hydroxyarylidene-4-cyclopentene-1,3-Dione as a Protein Tyrosine Kinase Inhibitor Having Low Mitochondrial Toxicity // *Bioorg. Med. Chem.* – 2002. – V.10. – Pp.3257-3265.
 12. Ахметвалеев Р.Р., Акбутина Ф.А., Иванова Н.А., Мифтахов М.С. Новые хлорированные циклопентеноны из гексахлорциклопентадиена: получение, химические свойства и использование в направленном синтезе // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2001. – №9. – С.1417-1435.
 13. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. – М.: Мир, 1999. – С. 244-245.
 14. Гималова Ф.А., Егоров В.А., Иванова Н.А., Фатыхов А.А., Мифтахов М.С. Необычное снятие этиленкетальной защиты 2,3-дихлор-4,4-этилендиоксициклопент-2-ен-1-она в щелочных условиях. Простой синтез аналогов природных циклопентендионов // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2009. – №4. – С.821-825.
 3. Elsenbarth G.S., Wellman D.K., Leibovitz H.E. [PGA inhibition of chondrosarcoma growth]. *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 1974, vol.60, pp.1302-1308.
 4. Kato T., Fukushima M., Kurozumi S., Noyori R. [Antitumor activity of Δ^7 -prostaglandin A₁ and Δ^{12} -prostaglandin J₂ *in vitro* and *in vivo*]. *Cancer Res.*, 1986, vol.46, no.7, pp.3538-3542.
 5. Fukushima S., Takeuchi Y., Kishimoto S., Yamashita S., Uetsuki K., Shirakawa S., Suzuki M., Furuta K., Noyori R., Sasaki H., Kikuchi Y., Kita T., Yamori T., Sawada J., Kojima M., Hazato A., Kurozumi S., Fukushima M. [Antitumor activity, optimum administration method and pharmacokinetics of 13,14-dihydro-15-deoxy- 7-prostaglandin A₁ methyl ester (TEI-9826) integrated in lipid microspheres (Lipo TEI-9826)]. *Anti-Cancer Drugs*, 2001, vol.12, no.3, pp.221-234.
 6. Sasaki H., Niimi S., Akiyama M., Tanaka T., Hazato A., Kurozumi S., Fukushima S., Fukushima M. [Antitumor activity of 13,14-dihydro-15-deoxy-7-prostaglandin-A₁-methyl ester integrated into lipid microspheres against human ovarian carcinoma cells resistant to cisplatin *in vivo*]. *Cancer Res.*, 1999, vol.59, no.16, pp.3919-3922.
 7. Kikuchi H., Tsukitani Y., Iguchi K., Yamada Y. [Clavulones, new type of *Clavularia viridis* Quoy and Gaimard]. *Tetrahedron Lett.*, 1982, vol.23, pp.5171-5174.
 8. Iguchi K., Kaneta S., Mori K., Yamada Y., Honda A., Mori Y. [Chlorovulones, new, halogenated marine prostanoids with an antitumor activity from stolonifer *Clavularia viridis* Quoy and Gaimard]. *Tetrahedron Lett.*, 1985, vol.26, pp.5787-5790.
 9. Baker B.J., Okuda R.K., Yu P.T.K., Scheuer P.J. [Punaglandins: halogenated antitumor eicosanoids from the octocoral *Telesto riisei*]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, vol.107, no.10., pp.2976-2977.
 10. Li X.-C., Ferreira D., Jacob M.R., Zhang Q., Khan S.I., Elsohly H.N., Nagle D.G., Smillie T.J., Khan I.K., Walker L.A., Clark A.M. [Antifungal cyclopentenones from *Piper coruscans*]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, vol.126, pp.6872-6873.
 11. Hori H., Nagasawa H., Ishibashi M., Uto Y., Hirata A., Saijo K., Ohkura K., Kirk K.L., Uehara Y. [TX-1123: An Antitumor 2-Hydroxyarylidene-4-cyclopentene-1,3-Dione as a Protein Tyrosine Kinase Inhibitor Having Low Mitochondrial Toxicity]. *Bioorg. Med. Chem.*, 2002, vol.10, pp.3257-3265.
 12. Akhmetvaleev R.R., Akbutina F.A., Ivanova N.A., Miftakhov M.S. [New chlorinated cyclopentenones prepared from hexachlorocyclopentadiene: synthesis, chemical properties, and application in the synthesis]. *Russ. Chem. Bull.*, 2001, vol.50, no.9, pp.1489-1509.
 13. Titze L., Aicher T. *Preparativnaya organicheskaya khimiya* [Preparative organic chemistry]. Moscow, Mir Publ., 1999, pp.244-245.
 14. Gimalova F.A., Egorov V.A., Ivanova N.A., Fatykhov A.A., Miftakhov M.S. [Unusual removal of the ethylene ketal protection from 2,3-dichloro-4,4-ethylenedioxcyclopent-2-en-1-one under alkaline conditions. Simple synthesis of naturally occurring cyclopentenone analogs]. *Russ. Chem. Bull.*, 2009, vol.58, no.4, pp.838-843.

С. Л. Аджиахметова (к.фармацевт.н., доц.), Д. И. Поздняков (к.фармацевт.н., доц., зав.каф.),
Н. М. Дибизева (к.фармацевт.н., доц.), Э. Т. Оганесян (д.фармацевт.н., проф., зав.каф.)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОЛИЗА ИКАРИИНА

Пятигорский медико-фармацевтический институт – филиал Волгоградского государственного
медицинского университета Министерства здравоохранения Российской Федерации,
кафедра органической химии
357532, г. Пятигорск, пр. Калинина, 11; e-mail: similla503@mail.ru

S. L. Adzhiakhmetova, D. I. Pozdnyakov, N. M. Dibizheva, E. T. Oganessian

STUDY OF THE PROCESS OF ICARIIN HYDROLYSIS

Pyatigorsk Medical and Pharmaceutical Institute, Branch of Volgograd State Medical University
11, Prospekt Kalinina Str., Pyatigorsk, 357532, Russia; e-mail: similla503@mail.ru

С целью получения моногликозида и агликона из икариина проводили ступенчатый гидролиз, используя две системы растворителей: $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1:9) и $\text{CH}_3\text{COOH--H}_2\text{SO}_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1:1:9). Ход гидролиза контролировали бумажной хроматографией. Наилучшее разделение продуктов гидролиза наблюдали при использовании системы элюентов: кислота уксусная–кислота хлористоводородная–вода (5:1:5). Хроматографический контроль свидетельствует, что наибольшее количество моногликозида – икаризид I образуется на втором часу кипения гидролизной смеси, а затем в реакционной смеси нарастает концентрация агликона – икаритина. Оптимальной для гидролиза оказалась система $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1:9), где выход агликона составил 96%, поэтому дальнейшее препаративное выделение веществ проводили в этой системе. После окончания гидролиза образовавшиеся продукты икаризид I и икаритин были выделены из реакционной смеси экстракцией диэтиловым эфиром. Полученные вещества идентифицированы методом бумажной хроматографии, данными спектроскопии в УФ, ИК-областях, измерением температур плавления и пробой смешения с достоверными образцами, где не наблюдалась депрессия температуры плавления.

Ключевые слова: икаризид I; икариин; икаритин; лекарствовоподобие; ступенчатый гидролиз.

Одним из основных действующих веществ горянки (*Epimedii*) является флавоноид икариин^{1–4}. В традиционной китайской медицине было доказано, что экстракты из растений рода *Epimedii* L. обладают эстрогенным свойством и эффективностью при остеопорозе^{5,6}.

В работе¹ установлено, что икариин обладает мощными антидепрессантными свойствами, которые опосредованы нейрехимическими и нейроэндокринными системами.

Дата поступления 28.01.23

In order to obtain monoglycoside and aglycone from icariin, stepwise hydrolysis was carried out using two solvent systems: $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1:9) and $\text{CH}_3\text{COOH--H}_2\text{SO}_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1:1:9). The progress of hydrolysis was monitored by paper chromatography. The best separation of hydrolysis products was observed when using the eluent system: acetic acid–hydrochloric acid–water (5:1:5). Chromatographic control indicates that the largest amount of monoglycoside, icariside I, is formed in the second hour of boiling of the hydrolysis mixture, and then the concentration of the aglycone, icaritin, increases in the reaction mixture. The system $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1:9) turned out to be optimal for hydrolysis, where the yield of aglycone was 96%, so further preparative isolation of substances was carried out in this system. After completion of hydrolysis, the resulting products icariside I and icaritin were isolated from the reaction mixture by extraction with diethyl ether. The obtained substances were identified by paper chromatography, spectroscopy data in the UV, IR regions, measurement of melting points and mixing tests with reliable samples where no depression of the melting point was observed.

Key words: drug-like; icariin; icariside I; icaritin; stepwise hydrolysis.

Помимо долгосрочного воздействия на экспрессию эндотелиальной синтазы оксида азота eNOS, икариин также усиливает выработку биоактивного NO в краткосрочной перспективе (после 5-минутной инкубации, $P<0.05$). В сочетании с другими эффектами защитное действие икариина на эндотелиальные клетки может способствовать защитному действию на сердечно-сосудистую систему².

В работе³ показано, что икариин и его агликон икаритин с пренильной группой обладает селективной активностью по модуляции рецепто-

ров эстрогена. Установлена противораковая эффективность икаритина *in vitro*, избирательно опосредованной индукцией останковки клеточного цикла, но не связанной с рецепторами эстрогена в клетках положительная по рецептору эстрогена.

Икаритин применяют для получения лекарственных средств, предназначенных для предотвращения заболеваний, связанных с нарушением системы гемостаза⁷.

В 2021 году было проведено открытое исследование действия икаритина у пациентов с прогрессирующей гепатоцеллюлярной карциномой. Установлено, что икаритин обладает низкой токсичностью, переносимостью и может ингибировать рост раковых клеток гепатоцеллюлярной карциномой как *in vitro*, так и *in vivo*⁸.

Нами осуществлен анализ на соответствие гликозида икариина и его агликона критериям лекарствовоподобия в соответствии с «правилом пяти» Липински, правилам Ghose, Veber, Egan и Muegge при помощи веб-сервиса SwissADME (<http://www.swissadme.ch/>). Полученные данные свидетельствуют, что гликозид не соответствует перечисленным критериям, а агликон характеризуется высокой степенью лекарствовоподобия, так как соответствует всем требованиям пяти правил и может обладать выраженной фармакологической активностью⁹.

В связи с вышесказанным целью работы явилось изучение процесса ступенчатого гидролиза икариина с целью препаративного получения моногликозида (икаризиды I) и агликона – икаритина.

Материалы и методы исследования

Для исследований использовали субстанцию икариина (фирма-изготовитель *Hunan warrant pharmaceuticals*).

Гидролиз гликозида в 20%-ной серной кислоте.

Для получения агликона икаритина около 2.0 г гликозида растворяли в 20 мл воды, очищенной при нагревании, и к исходному раствору добавляли 20 мл 20%-ной серной кислоты. Далее гидролизную смесь нагревали 4 ч на водяной бане в круглодонной колбе емкостью 250 мл с обратным холодильником. По истечении времени смесь охлаждали, переносили в делительную воронку и проводили экстракцию агликона небольшими порциями диэтилового эфира. Эфирные извлечения объединяли, растворитель удаляли полностью. Полученное вещество трижды перекристаллизовывали из спирта¹⁰.

Гидролиз гликозида проводили в двух системах растворителей I – $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1:9) и II – $\text{CH}_3\text{COOH--H}_2\text{SO}_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1:1:9)¹¹.

С целью выбора оптимальной гидролизной системы для препаративного получения моногликозида и агликона по 0.05 г икариина переносили в две круглодонные колбы с обратным холодильником, в каждую их них добавляли по 100 мл гидролизной смеси I или II и нагревали на воздушной бане. Через каждый час из реакционной смеси отбирали по 1 мл горячей аликвоты гидролизата и доводили до метки в мерной колбе на 25 мл соответствующей гидролизной смесью I или II, затем измеряли оптическую плотность¹¹.

Для выделения икаризиды I и икаритина около 2.0 г икариина растворяли в системе I с последующим нагреванием в течение 2 или 10 ч, соответственно. Продукт гидролиза выделяли из гидролизата экстракцией диэтиловым эфиром. Полученные вещества трижды перекристаллизовывали из спирта.

Построение калибровочного графика

Для построения калибровочного графика зависимости оптической плотности от количества агликона икаритина в растворе точную навеску 0.01 г количественно переносили в мерную колбу вместимостью 50 мл, прибавляли отмеренные 40 мл гидролизной смеси I или II, растворяли, затем доводили до метки гидролизной смесью I или II.

Для приготовления разведений аликвоты (0.8; 1.0; 1.2; 1.4; 1.6; 1.8; 2.0 мл) переносили в мерные колбы на 25 мл и доводили гидролизной смесью. При этом количество икаритина в 25 мл спектрофотометрируемого раствора равно соответственно 0.64; 0.80; 0.96; 1.12; 1.28; 1.44; $1.60 \cdot 10^{-5}$ г/мл. Оптическую плотность измеряли при длине волны 270 нм.

Обнаружение углеводного компонента

Углеводный компонент определяли в гидролизате после нейтрализации карбонатом бария до нейтральной реакции, затем фильтровали и упаривали до небольшого остатка. Остаток анализировали методом бумажной хроматографии в присутствии достоверных образцов моносахаридов. В качестве подвижной фазы использовали систему растворителей БУВ (4:1:5); неподвижной – бумагу FN7 (Германия). Проявляли анилинфталатным реактивом.

Физико-химические характеристики

Для подтверждения полученных после проведенного гидролиза продуктов использовали бумажную хроматографию (БХ) в системах растворителей: 15% CH_3COOH ; 30% CH_3COOH ; БУВ (4:1:5) и систему Форесталья: кислота уксусная–кислота хлористоводородная–вода (5:1:5).

Температуру плавления для исследуемых соединений определяли на аппарате SMP30. УФ-спектры поглощения спиртовых растворов регистрировали на спектрофотометре СФ-102 в кварцевых кюветах с толщиной слоя 10 мм, ИК-спектры –

на Фурье-спектрометре ФСМ 1201 в диапазоне 4000–500 см⁻¹ измеряли в таблетках КВг.

Результаты и обсуждение

Гидролиз гликозида икариина в 20%-ной серной кислоте

Процесс гидролиза гликозида подтверждали методом БХ в системе Форестал: кислота уксусная–кислота хлористоводородная–вода (5:1:5), коэффициенты подвижности для икариина и его агликаона – икаритина составили 0.94 ± 0.02 и 0.56 ± 0.02 , соответственно. Получили порошок желтого цвета.

После нейтрализации гидролизата карбонатом бария обнаружены глюкоза и рамноза. Коэффициенты подвижности глюкозы и рамнозы при использовании системы элюентов БУВ (4:1:5) и составляет 0.15 и 0.41, соответственно.

Выход агликаона в указанной системе низкий (45.3%), что связано с очень плохой растворимостью в воде и частичным его осмолением из-за деструктивных процессов с углеводным фрагментом, вследствие чего продукт гидролиза загрязнен и требует дополнительной очистки.

Следует отметить, что такую систему можно использовать исключительно в целях идентификации агликаона, но получать в препаративных целях моногликозид – икаризид I и икаритин невозможно.

Гидролиз гликозида в системах растворителей I – H₂SO₄–C₂H₅OH (1:9) и II – CH₃COOH–H₂SO₄–C₂H₅OH (1:1:9).

Ранее была предложена модификация гидролизной смеси, которая заключается в том, чтобы в качестве преобладающего растворителя использовать этанол¹¹.

Исследуемые нами соединения растворимы в этаноле. Для определения системы растворителей с целью препаративного получения моногликозида и агликаона гидролиз проводили, используя 2 системы растворителей: H₂SO₄–C₂H₅OH (1:9) и CH₃COOH–H₂SO₄–C₂H₅OH (1:1:9).

Ход гидролиза контролировали БХ. Наилучшее разделение наблюдали при использовании системы элюентов: кислота уксусная–кислота хлористоводородная–вода (5:1:5). Коэффициенты подвижности для икариина, икаризид I, икаритина составляют 0.93 ± 0.02 ; 0.76 ± 0.03 ; 0.57 ± 0.02 , соответственно.

Хроматографический контроль свидетельствует, что наибольшее количество моногликозида образуется на втором часу кипения гидролизной смеси, а затем в реакционной смеси нарастает концентрация агликаона.

На рис. 1 приведена схема дробного гидролиза икариина (7-(β-D-глюкопиранозилокси)-5-гидрокси-4'-метокси-8-(3-метилбут-2-ен-1-ил)-3-(α-L-рамнопиранозилокси)флавоноид) до моногликозида (икаризид I) и агликаона – икаритина.

Общеизвестно, что 3-гликозиды флавонолов в кислой среде при кратковременном нагревании легко гидролизуются¹², поэтому полное расщепление α-гликозидной связи в икариине протекает в течение 1.5–2 ч. По положению C-7 гидролиз протекает при более длительном нагревании.

Калибровочный график зависимости оптической плотности при длине волны 270 нм от количества икаритина в исследуемом растворе в пределах концентрации $0.64 \cdot 10^{-5}$ – $1.6 \cdot 10^{-5}$ г/мл характеризуется линейной зависимостью (рис. 2).

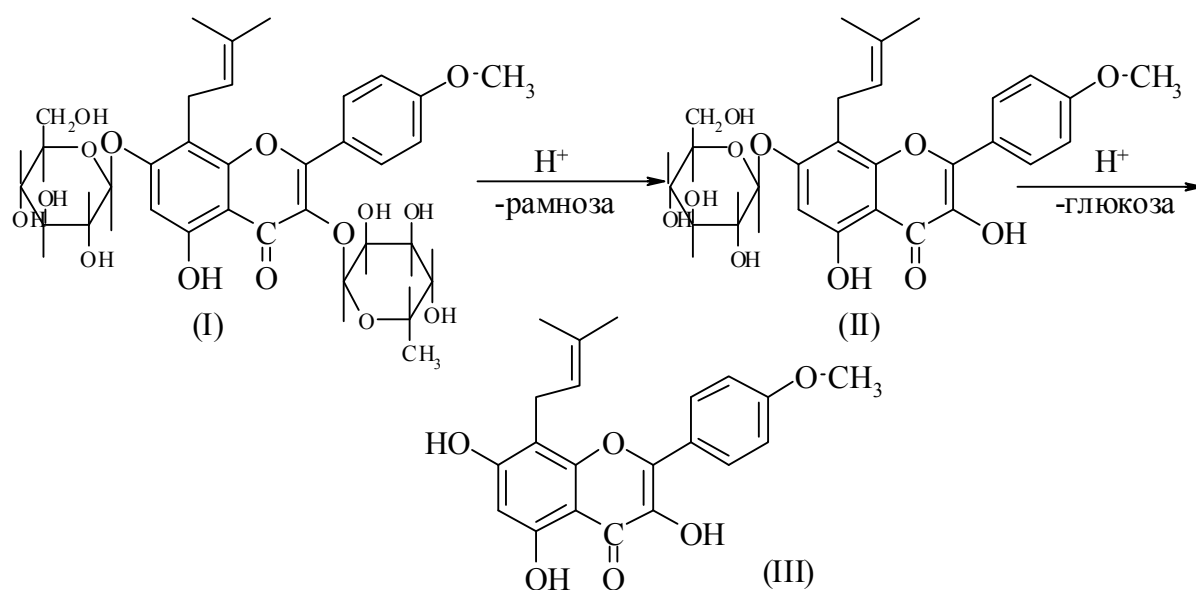


Рис. 1. Схема гидролиза икариина: I – икарин; II – икаризид I; III – икаритин

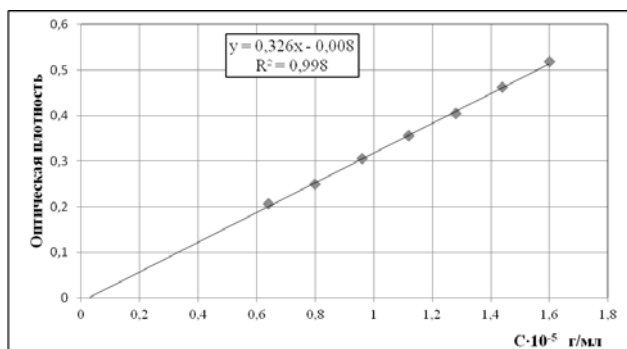


Рис. 2. Градуировочный график (система I)

Содержание икариина и промежуточного моногликозида определяли по калибровочному графику в пересчете на агликон – икаритин.

Оптимальной оказалась система I, так как выход составил 96.0% (табл.1), поэтому препаративное выделение веществ целесообразно проводить в этой системе. После гидролиза икаризид I и икаритин были выделены из гидролизатов диэтиловым эфиром. УФ-спектры исследуемых соединений представлены на рис. 3.

Икариин. Светло-коричневый порошок. $T_{пл.}$ 228–230 °С. УФ-спектр (этиловый спирт), λ_{max} , нм: 271, 319. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3312.7 (ОН), 2873.9 (–О–CH₃), 1655.3 (C=O), 1560.5 (C=C).

Икаризид I. Темно-желтый порошок. Выход: 68.2%. $T_{пл.}$ 230–231 °С. УФ-спектр (этиловый спирт), λ_{max} , нм: 273, 328, 373. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3353.1 (ОН), 2862.1 (–О–CH₃), 1646.5 (C=O), 1602.0 (C=C).

Икаритин. Желтый порошок. Выход: 50.3%. $T_{пл.}$ 236–238 °С. УФ-спектр (этиловый спирт), λ_{max} , нм: 270, 371. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3311.7 (ОН), 2859.1 (–О–CH₃), 1658.2 (C=O), 1619.8 (C=C).

Проба смешения полученных продуктов с достоверными образцами не дает депрессию температуры плавления¹³.

Полученные вещества были идентифицированы методом БХ, данными УФ, ИК, измерением температур плавления и пробой смешения с достоверными образцами, где не наблюдалась депрессия температуры плавления.

Таблица 1

**Результаты гидролиза в системах
H₂SO₄–C₂H₅OH (1:9) и CH₃COOH–H₂SO₄–C₂H₅OH (1:1:9)**

Система растворителей	H ₂ SO ₄ –C ₂ H ₅ OH (1:9)		CH ₃ COOH–H ₂ SO ₄ –C ₂ H ₅ OH (1:1:9)	
Время, ч	Оптическая плотность (270 нм)	Выход, %	Оптическая плотность (270 нм)	Выход, %
1	0.650	50.0	0.488	37.7
2	0.829	63.6	0.563	43.4
3	0.745	57.2	0.821	63.0
4	0.788	60.5	0.606	46.7
5	0.824	63.2	0.632	48.6
6	0.890	68.2	0.720	55.3
7	0.984	75.4	0.894	68.5
8	1.047	80.2	0.904	69.3
9	1.139	87.2	0.980	75.1
10	1.256	96.0	1.057	80.9

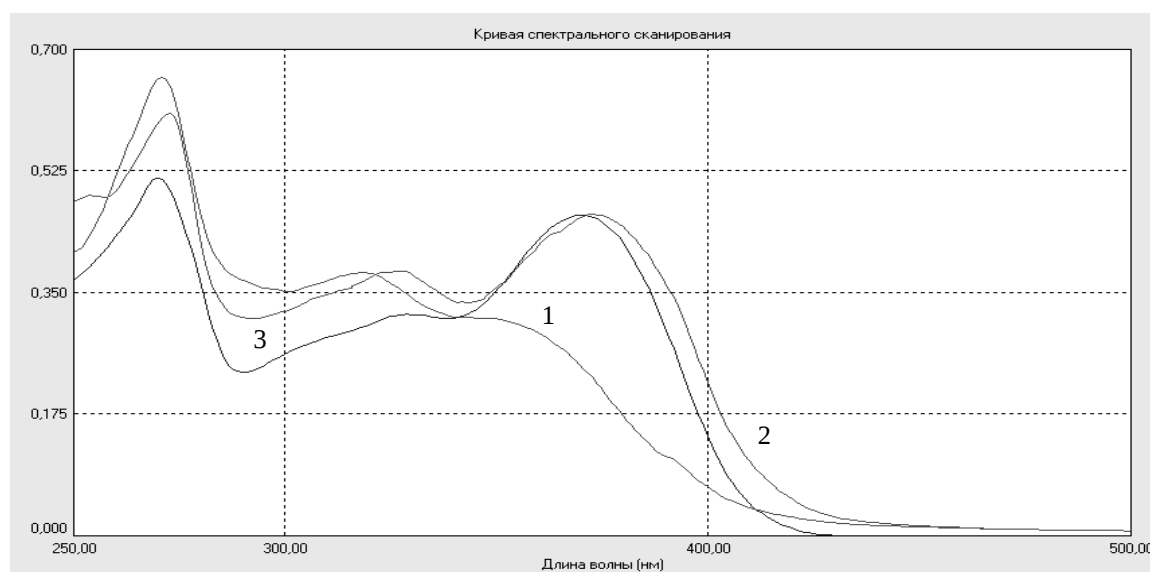


Рис. 3. УФ-спектры поглощения икариина (1), икаризид I (2), икаритина (3)

Литература

1. Pan Y., Kong L., Xia X., Zhang W., Xia Z., Jiang F. Antidepressant-like effect of icariin and its possible mechanism in mice // *Pharmacol. Biochem. Behav.*– 2005.– V.82, №4.– Pp.686-694.
2. Xu H.-B., Huang Z.-Q. Icariin enhances endothelial nitricoxide synthase expression on human endothelial cells *in vitro* // *Vasc. Pharm.*– 2007.– V.47, №1.– Pp.18-24.
3. Huang X., Zhu D.Y., Lou Y.J. A novel anticancer agent, icaritin, induced cell growth inhibition, G₁ arrest and mitochondrial transmembrane potential drop in human prostate carcinoma PC-3 cells // *Eur. J. Pharmacol.*– 2007.– V.564, №1-3.– Pp.26-36.
4. Шевлякова О.А., Васильев К.Ю., Ихалайнен А.А., Антохин А.М., Таранченко В.Ф., Гончаров В.М., Аксенов А.В., Митрофанов Д.А., Родин И.А., Шпигун О.А. Определение икариина в моче методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с тандемной масспектрометрией // *Аналитика и контроль.*– 2015.– Т.19, №4.– С.316-322.
5. Shen P., Guo B.L., Gong Y., Hong Deborah Y.Q., Hong Y., Yong E.L. Taxonomic, genetic, chemical and estrogenic characteristics of Epimedium species // *Phytochemistry.*– 2007.– V.68, №10.– Pp.1448-1458.
6. Ma H.P., He X., Yang Y., Li M., Hao D., Jia Z. The genus Epimedium: an ethnopharmacological and phytochemical review // *J. Ethnopharmacol.*– 2011.– V.134, №3.– Pp.519-541.
7. Патент №2022125738 РФ. Применение икаритина для получения лекарственных средств / Чжан Г., Яо Ц., Сунь Ч., Ли Б. Пань С. // Б.И. – 2023. – №30.
8. <https://classic.clinicaltrials.gov/ct2/show/NCT01972672>
9. Горишний В.Я., Матийчук В.С. Синтез, физико-химические свойства, биоподобие и противоопухолевая активность эфиров и амидов 2-[5-(4-бромбензилиден)-4-оксо-2-тиоксотиазолидин-3-ил]-3-метилбутановой кислоты // *ЖОрХ.*– 2021.– Т.57, №1.– С.35-42.
10. Поздняков Д.И., Аджирахметова С.Л., Червонная Н.М., Оганесян Э.Т. Химическая модификация ex planta флавоноида флоридзина реакцией оксимирования и оценка его нейропротекторной активности // *Баш. хим. ж.*– 2023.– Т.30, №4.– С.17-21.
11. Евсеева О.С., Андреева О.А., Оганесян Э.Т. Исследование процесса гидролиза гесперидина // *Химико-фармацевтический журнал.*– 2013.– Т.47, №11.– С.36-39.
12. Коруткин Д.Ю., Абилов Ж.А., Муzychкина Р.А., Толстиков Г.А. Природные флавоноиды. – Новосибирск: Академическое изд-во «Тео», 2007. – 232 с.
13. Зуев В.В. Применение ИК спектроскопии на предприятиях ТЭК. – СПб: Университет ИТМО, 2020. – 61 с.

References

1. Pan Y., Kong L., Xia X., Zhang W., Xia Z., Jiang F. [Antidepressant-like effect of icariin and its possible mechanism in mice]. *Pharmacol. Biochem. Behav.*, 2005, vol.82, no.4, pp.686-694.
2. Xu H.-B., Huang Z.-Q. [Icariin enhances endothelial nitricoxide synthase expression on human endothelial cells *in vitro*]. *Vasc. Pharm.*, 2007, vol.47, no.1, pp.18-24.
3. Huang X., Zhu D.Y., Lou Y.J. [A novel anticancer agent, icaritin, induced cell growth inhibition, G₁ arrest and mitochondrial transmembrane potential drop in human prostate carcinoma PC-3 cells]. *Eur. J. Pharmacol.*, 2007, vol.564, no.1-3, pp.26-36.
4. Shevlyakova O.A., Vasilyev K.Yu., Ikhalaïnen A.A., Antokhin A.M., Taranchenko V.F., Goncharov V.M., Aksekov A.V., Mitrofanov D.A., Rodin I.A., Shpigun O.A. *Opredeleniye ikariina v moche metodom vysokoeffektivnoy zhidkostnoy khromatografii v sochetanii s tandemnoy masspektrometriyey* [Determination of icariin in urine by high-performance liquid chromatography in combination with tandem mass spectrometry]. *Analitika i kontrol* [Analytics and control], 2015, vol.19, no.4, pp.316-322.
5. Shen P., Guo B.L., Gong Y., Hong Deborah Y.Q., Hong Y., Yong E.L. [Taxonomic, genetic, chemical and estrogenic characteristics of Epimedium species]. *Phytochemistry*, 2007, vol.68, no.10, pp.1448-1458.
6. Ma H.P., He X., Yang Y., Li M., Hao D., Jia Z. [The genus Epimedium: an ethnopharmacological and phytochemical review]. *J. Ethnopharmacol.*, 2011, vol.134, no.3, pp.519-541.
7. Zhang G., Yao Q., Sun Ch., Li B. Pan S. [Use of icaritin for the production of medicines]. Patent RF no. 2022125738, 2023.
8. <https://classic.clinicaltrials.gov/ct2/show/NCT01972672>
9. Horishny V.Y., Matiychuk V.S. [Synthesis, physico-chemical properties, drug likeness, and antitumor activity of 2-[5-(4-bromobenzylidene)-4-oxo-2-sulfanylidene-1,3-thiazolidin-3-yl]-3-methylbutanoic acid esters and amides]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2021, vol.57, no.1, pp.25-31.
10. Pozdnyakov D.I., Adzhiakhmetova S.L., Chervonnaya N.M., Oganesyanyan E.T. *Khimicheskaya modifikatsiya ex planta flavonoida flordizina reaktsiyey oksimirovaniya i otsenka yego neyroprotektornoy aktivnosti* [Chemical modification ex planta of the flavonoid flordizin by oximation reaction and assessment of its neuroprotective activity]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2023, vol.30, no.4, pp.17-21.
11. Evseeva O.S., Andreeva O.A., Oganesyanyan E.T. *Issledovaniye protsessa gidroliza gesperidina* [Study of the process of hesperidin hydrolysis]. *Khimiko-farmatsevticheskiy zhurnal* [Chemical-Pharmaceutical Journal], 2013, vol.47, no.11, pp.36-39.
12. Korulkin D.Yu., Abilov Z.A., Muzychkina R.A., Tolstikov G.A. *Prirodnyye flavonoidy* [Natural flavonoids]. Novosibirsk, Academic publishing house «Theo», 2007 232 p.
13. Zuev V.V. *Primeneniye IK spektroskopii na predpriyatiyakh TEK* [Application of IR spectroscopy at fuel and energy enterprises]. Saint Petersburg, ITMO University Publ., 2020, 61 p.

А. Р. Чанышева (к.х.н., доц.), Н. В. Привалов (асп.),
В. В. Зорин (чл. корр. АН РБ, д.х.н., проф., зав. каф.)

СТЕРЕОНАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ (R)-(+)-1-(4-НИТРОФЕНИЛ)ЭТАНОЛА

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

A. R. Chanysheva, N. V. Privalov, V. V. Zorin

STEREODIRECTIONAL SYNTHESIS OF (R)-(+)-1-(4- NITROPHENYL)ETHANOL

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

Оптически активные вторичные спирты являются ценными прекурсорами лекарственных средств. Ранее была показана возможность стереоселективного синтеза (S)-(-)-1-(4-нитрофенил)этанола, являющегося структурным компонентом таких фармацевтических препаратов, как нифеналол и соталол, из *n*-нитроацетофенона под действием микробных и растительных биокатализаторов. В данной работе исследована возможность стереонаправленного синтеза (R)-(+)-1-(4-нитрофенил)этанола в реакции энантиоселективного биовосстановления прохирального *n*-нитроацетофенона клетками *Phaseolus vulgaris*, обладающими R-редуктазной активностью.

Ключевые слова: асимметрический синтез; биотрансформация; *n*-нитроацетофенон; (R)-(+)-1-(4-нитрофенил)этанол; оптически активные вторичные спирты; R-редуктаза; энантиоселективное биовосстановление.

(S)-Энантиомер 1-(4-нитрофенил)этанола является структурным компонентом таких лекарственных средств, как нифеналол и соталол – бета-блокаторов, используемых для лечения нарушения сердечного ритма, а также ряда других перспективных соединений, обладающих ингибирующей активностью различных цитокинов, влияющих на липидный метаболизм, устойчивость к инсулину и активацию лейкоцитов^{1–3}.

Ранее⁴ нами была показана возможность синтеза (S)-(-)-1-(4-нитрофенил)этанола из *n*-нитроацетофенона в присутствии биокатализаторов на основе культур *Daucus carota* и *Petroselinum crispum*. Установлено, что в ходе энантиоселективного восстановления *n*-нитроацетофенона в течение

Optically active secondary alcohols are valuable precursors of medicines. Previously, the possibility of stereoselective synthesis of (S)-(-)-1-(4- nitrophenyl)ethanol – a structural component of β -adrenergic receptor blocking drugs nifenalol and sotalol, from *p*-nitroacetophenone under the action of microbial and plant biocatalysts was shown. In this work, we investigated the possibility of stereodirectional synthesis of (R)-(+)-1-(4-nitrophenyl)ethanol in the reaction of enantioselective bioreduction of prochiral *p*-nitroacetophenone by *Phaseolus vulgaris* cells with R-reductase activity.

Key words: asymmetric synthesis; biotransformation; enantioselective bio-reduction; optically active secondary alcohols; *p*-nitroacetophenone, (R)-(+)-1-(4- nitrophenyl)ethanol; R-reductase.

96 ч с использованием биокатализатора *D. carota* выход целевого S-спирта составил 83% (97% *ee*), а трансформация, катализируемая клетками *P. crispum*, в аналогичных условиях позволяет получить спирт с выходом 74% (95% *ee*).

Известно, что энантиомеры рацемических фармацевтических субстанций могут иметь различную биологическую активность. Так, например, D-энантиомер амфетамина, являющегося мощным стимулятором центральной нервной системы, обладает большей биологической активностью, чем L-энантиомер⁵. Применяемые в настоящее время в клинической практике рацемические агонисты бронходилатирующих в β_2 -адренорецепторов также различаются по фармакологической активности⁶. Терапевтический эффект дости-

Дата поступления 16.01.24

гается за счет *R*-энантиомера, тогда как *S*-энантиомер практически неактивен. Следовательно, создание энантиоселективных методов синтеза лекарственных препаратов, содержащих хиральный центр, позволяет повысить эффективность их терапевтического действия и снизить токсичность.

В результате обширного поиска новых эффективных биокатализаторов, содержащих *R*-оксидоредуктазы, было установлено, что клетки *Phaseolus vulgaris* способны осуществлять энантиоселективное биовосстановление ацетофенона. Так, трансформация ацетофенона в присутствии этого катализатора в течение 72 ч при комнатной температуре и концентрации субстрата 10 ммоль/л приводит к образованию (*R*)-(+)-1-фенилэтанол с выходом 88% (69% *ee*)⁷.

В данном исследовании нами была изучена возможность стереонаправленного синтеза (*R*)-(+)-1-(4-нитрофенил)этанола путем энантиоселективного биовосстановления прохирального *n*-нитроацетофенона с участием клеткок *P. vulgaris* (схема 1) в условиях, аналогичных описанным ранее в ходе биокаталитического восстановления ацетофенона⁷.

Установлено, что биовосстановление прохирального *n*-нитроацетофенона, катализируемого клетками *P. vulgaris*, в воде при комнатной температуре в течение 8 ч приводит к образованию (*R*)-(+)-1-(4-нитрофенил)этанола с выходом 51% (20% *ee*) (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость выхода и оптической чистоты (*R*)-(+)-1-(4-нитрофенил)этанола от продолжительности энантиоселективного биокаталитического восстановления прохирального *n*-нитроацетофенона клетками *P. vulgaris*

Время, ч	Выход, %	Оптическая чистота, % <i>ee</i>
2	5	10
4	16	10
6	37	12
8	51	20
24	97	40
48	99	46

T=23–27 °C, растворитель – вода, концентрация субстрата 10 ммоль/л, катализатор *P. vulgaris*

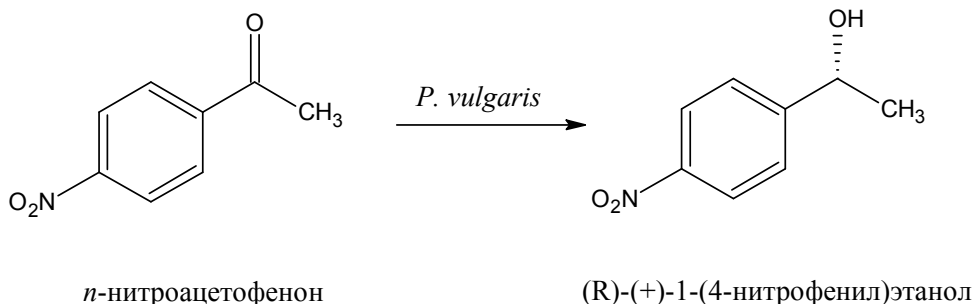


Схема 1

С увеличением продолжительности реакции до 48 ч возрастает выход целевого *R*-спирта до 99%, а оптическая чистота достигает 46% *ee* (табл. 1).

За ходом протекания реакции следили хроматографически, используя заведомо синтезированные образцы рацемического (*R, S*)-1-(4-нитрофенил)-этанола с применением энантиоселективной колонки Astec CHIRALDEX B-PM.

Строение (*R*)-(+)-1-(4-нитрофенил)этанола подтверждали с помощью методов ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии и поляриметрии.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C записаны на спектрометре Bruker AM-300 (300.13 МГц (¹H), 75.47 МГц (¹³C)), в качестве внутреннего стандарта использовали для ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C – ТМС. Спектры ЯМР ¹³C записаны в режиме полного подавления по протонам, в режиме JMOD.

Масс-спектральный анализ проводили на хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010S Shimadzu (электронная ионизация при 70 эВ) с использованием капиллярной колонки HP-1MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), температура испарителя 280 °C, температура ионизационной камеры 200 °C. Анализ проводили в режиме программирования температуры от 100 до 280 °C со скоростью 20 °C/мин, газ-носитель – гелий (объем потока – 1.1 мл/мин).

Хроматографический анализ проводили на аппаратно-программном комплексе на базе газового хроматографа «Хроматэк-Кристалл-5000.2» с пламенно-ионизационным детектором. Использовали энантиоселективную колонку Astec CHIRALDEX B-PM (30 м × 0.25 мм × 0.12 мкм).

Поляриметрический анализ осуществляли на автоматическом поляриметре AA-55 Optical Activity Limited (стандартная длина волны 589 нм).

(R)-(+)-1-(4-нитрофенил)этанол. Кетон (10 ммоль/л) и биокатализатор на основе клеткок *Phaseolus vulgaris* (15 г) вносили в колбу с 70 мл воды. Реакционную смесь помещали в орбиталь-

ный шейкер (150 об./мин) и перемешивали при комнатной температуре. По достижению необходимой конверсии суспензию отбирали из реакционной среды, фильтровали, биомассу промывали три раза водой. Фильтраты экстрагировали этилацетатом (3 × 5 мл). Объединенные вытяжки сушили над безводным MgSO₄. Степень конверсии субстрата определяли методом газожидкостной хроматографии.

(R)-(+)-1-(4-нитрофенил)этанол. Спектр ЯМР ¹H, д, м. д.: 1.45 д (3H, CH₃), 4.85 м (1H, CH-OH), 7.6 д (2H, 2CH_{Ar}), 8.16 д (2H, 2CH_{Ar}); Спектр ЯМР ¹³C, д, м.д.: 25.96 (1C, CH₃), 67.88 (1C, CH-OH), 123.67 (2C, CH_{Ar}), 126.81 (2C, 2CH_{Ar}), 146.6 (1C, C_{Ar}), 155.62 (1C, C_{Ar}-NO₂). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 244 ([M⁺], 7), 150 (100), 134 (5), 120 (10), 104 (29), 92 (15), 89(9), 76 (18), 50 (16), 42 (8).

Литература

1. Blay G., Hernandez-Olmos V., Pedro J. R. Synthesis of (*S*)-(+)-sotalol and (*R*)-(-)-isoproterenol via a catalytic enantioselective Henry reaction // *Tetrahedron: Asymmetry*.– 2010.– V.21, №5.– Pp.78-581.
2. Pedragosa-Moreau S., Morisseau C., Baratti J., Zylber J., Archelas A., Furstoss R. Microbiological transformations 37. An enantioconvergent synthesis of the β -blocker (*R*)-Nifenalol® using a combined chemoenzymatic approach // *Tetrahedron*.– 1997.– V.53, №28.– Pp.9707-9714.
3. Yamada M., Ichikawa T., Yamano T. Optically Active Cyclohexene Derivative as a New Antisepsis Agent: An Efficient Synthesis of Ethyl (6*R*)-6-[N-(2-Chloro-4-fluorophenyl)sulfamoyl]cyclohex-1-ene-1-carboxylate (TAK-242) // *Chemical & Pharmaceutical bulletin*.– 2006.– V.54, №1.– Pp.58-62.
4. Chanysheva A. R., Vorobyova T. E., Zorin V. V. Relative reactivity of substituted acetophenones in enantioselective biocatalytic reduction catalyzed by plant cells of *Daucus carota* and *Petroselinum crispum* // *Tetrahedron*.– 2019.– V.75, №36.– P.130494.
5. Ting W., Baohua S., Shi Y., Xiang P. Chiral separation and determination of *R/S*-methamphetamine and its metabolite *R/S*-amphetamine in urine using LC-MS/MS // *Forensic Science International*.– 2014.– V.246.– Pp.72-78.
6. Waldeck B. Enantiomers of bronchodilating β_2 -adrenoceptor agonists: Is there a cause for concern // *Journal of Allergy and Clinical Immunology*.– 1999.– V.103, №5.– Pp.742-748.
7. Чанышева А.Р., Привалов Н.В., Зорин В.В. Поиск перспективных биокатализаторов для энантиоселективного восстановления прохиральных карбонильных соединений // *Экологическая химия*.– 2023.– Т.32, №5.– С.280-284.

References

1. Blay G., Hernandez-Olmos V., Pedro J.R. [Synthesis of (*S*)-(+)-sotalol and (*R*)-(-)-isoproterenol via a catalytic enantioselective Henry reaction]. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2010, vol.21, no.5, pp.578-581.
2. Pedragosa-Moreau S., Morisseau C., Baratti J., Zylber J., Archelas A., Furstoss R. [Microbiological transformations 37. An enantioconvergent synthesis of the β -blocker (*R*)-Nifenalol® using a combined chemoenzymatic approach]. *Tetrahedron*, 1997, vol.53, no.28, pp.9707-9714.
3. Yamada M., Ichikawa T., Yamano T. [Optically Active Cyclohexene Derivative as a New Antisepsis Agent: An Efficient Synthesis of Ethyl (6*R*)-6-[N-(2-Chloro-4-fluorophenyl)sulfamoyl]cyclohex-1-ene-1-carboxylate (TAK-242)]. *Chemical & Pharmaceutical bulletin*, 2006, vol.54, no.1, pp.58-62.
4. Chanysheva A.R., Vorobyova T.E., Zorin V.V. [Relative reactivity of substituted acetophenones in enantioselective biocatalytic reduction catalyzed by plant cells of *Daucus carota* and *Petroselinum crispum*]. *Tetrahedron*, 2019, vol.75, no.36, p.130494.
5. Ting W., Baohua S., Shi Y., Xiang P. [Chiral separation and determination of *R/S*-methamphetamine and its metabolite *R/S*-amphetamine in urine using LC-MS/MS]. *Forensic Science International*, 2014, vol.246, pp.72-78.
6. Waldeck B. [Enantiomers of bronchodilating β_2 -adrenoceptor agonists: Is there a cause for concern]. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 1999, vol.103, no.5, pp.742-748.
7. Chanysheva A.R., Privalov N.V., Zorin V.V. [Screening of promising biocatalysts for enantioselective reduction of prochiral carbonyl compounds]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2023, vol.93, no.13, pp.3460-3463.

В. А. Бабкин (д.х.н., проф.)¹, Д. С. Андреев (ст. преп.)¹, А. В. Игнатов (лаб.-иссл.)¹,
Е. С. Титова (к.х.н., доц.)^{2,3}, А. И. Рахимов (д.х.н., проф.)²

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ И ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ СТАДИИ ИНИЦИИРОВАНИЯ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА, ПРОПИЛЕНА И ИЗОБУТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ АКВАКОМПЛЕКСА ХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ

¹ Себряковский филиал Волгоградского государственного технического университета,
кафедра «Математические и естественно-научные дисциплины»
403343, Волгоградская область, г. Михайловка, ул. Мичурина, 21; e-mail: babkin_v.a@mail.ru
² Волгоградский государственный технический университет, кафедра «Органическая химия»
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28; e-mail: organic@vstu.ru
³ Волгоградский государственный медицинский университет, кафедра «Органическая химия»
400131, Волгоград, пл. Павших Борцов, 1; e-mail: titova0512@rambler.ru

V. A. Babkin¹, D. S. Andreev¹, A. V. Ignatov¹, E. S. Titova^{2,3}, A. I. Rakhimov²

ACTIVATION ENERGY AND THERMAL EFFECT OF THE INITIATION STAGE OF CATIONIC POLYMERIZATION OF ETHYLENE, PROPYLENE AND ISOBUTYLENE IN THE PRESENCE OF ALUMINUM CHLORIDE AQUACOMPLEX

¹ Sebryakovsky Branch of Volgograd State Technical University
21, Michurina Str., Mikhailovka, 403343, Volgograd, Russia; e-mail: babkin_v.a@mail.ru
² Volgograd State Technical University
28, Prospekt Lenina Str., 400005, Volgograd, Russia; e-mail: organic@vstu.ru
³ Volgograd State Medical University
1, Ploschad Pavshikh Bortsov Str., 400131, Volgograd, Russia; e-mail: titova0512@rambler.ru

Представлены результаты систематического изучения классическими квантовохимическими методами *ab initio* и *DFT* механизма стадии инициирования катионной полимеризации этилена, пропилена и изобутилена в присутствии аквакомплекса хлорида алюминия. Показано, что в ряду исследуемых олефинов C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 энергия активации и тепловые эффекты этих реакций уменьшаются. Все реакции носят экзотермический характер.

Ключевые слова: аквакомплекс хлорида алюминия; изобутилен; метод *ab initio*; метод *DFT*; пропилен; стадии инициирования; тепловой эффект; энергия активации; этилен.

The article presents a systematic study of the mechanism of the initiation stage of cationic polymerization of ethylene, propylene and isobutylene in the presence of an aluminum chloride aquacomplex by classical quantum chemical methods *ab initio* and *DFT*. It is shown that among the studied olefins C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 , the activation energy and thermal effects of these reactions decrease. All reactions are exothermic in nature.

Key words: *ab initio* method; activation energy; aluminum chloride aquacomplex; *DFT* method; ethylene; initiation stages; isobutylene; propylene; thermal effect.

Дата поступления 21.08.23

Механизму инициирования катионной полимеризации этилена, пропилена и изобутилена в химии полимеров уже давно уделяют большое внимание потому, что именно на этой стадии полимеризации в наибольшей степени возможно управлять процессом, обеспечивая получение продукта (полимера) высокого качества^{1,2}. Экспериментально показано, что олигомеризация (полимеризация), например, этилена в присутствии обычных кислот Фриделя-Крафтса может начинаться под действием частиц, отличных от простых этилиениевых ионов. Понимание существования и поведения первичных карбениевых ионов в жидкой фазе пока еще неполно³. Рассмотрение катионной полимеризации этилена будет незаконченным, если не упомянуть о работах Нэша, Холла с сотрудниками и Фишера. Как отмечает Д. Кеннеди в своей монографии², ссылаясь на работы Нэша, Холла и сотрудников, при нагревании этилена с $AlCl_3$, содержащим некоторое количество металлического алюминия, при повышенных температуре и давлении (150 ° и 50 атм) образуются вязкие масла. Они установили, что в качестве промежуточных продуктов образуются галогениды алкилалюминия, и показали в специальных экспериментах, что $AlEt_2Cl$ и этилен дают большие количества линейных α -олефинов с четным числом углеродных атомов. Торнквист⁴ отметил, что, так как в этих опытах $AlEt_2Cl$ мог содержать следы $AlEt_3$, Холл и Нэш, возможно, осуществили первую «реакцию роста» олефинов. Один пример в патенте Фишера имеет историческое значение. Этот автор смешал $AlCl_3$, $TiCl_4$ и порошкообразный алюминий в *n*-гептане и подверг эту смесь с этиленом воздействию высокого давления в стальной бомбе. После полимеризации при 150 °C и 50 атм с хорошим выходом образовался «очень светлый, почти белый порошок»⁴.

Методами катионной полимеризации нельзя получить из этилена полимер высокого молекулярного веса и линейного строения. В историческом аспекте интересно, что еще в 1936 г. Ипатьев и Гроссе обнаружили, что $AlCl_3$ высокой чистоты не вызывает полимеризации этилена при 50 атм в отсутствие следов таких протогенных веществ, как вода и хлористый водород³. Действительно, этилен настолько инертен в условиях катионной полимеризации, что может быть использован в качестве растворителя при низкотемпературной полимеризации изобутилена в присутствии $AlCl_3$ ⁵.

Однако в более жестких условиях – с $AlCl_3$ или $BF_3/SO_3/HF$ в контакте с фосфорной кислотой при высоких температуре и давлении, или с трифторметансульфоновой кислотой при комнатной температуре – этилен может олигомеризо-

ваться и сополимеризоваться до масел низкого молекулярного веса или бензиноподобных продуктов⁵⁻⁷.

То, что этилен не полимеризуется до продуктов высокого молекулярного веса, а только олигомеризуется до масел или бензиноподобных продуктов, объясняется трудностью протонирования или «катионирования» этилена в мягких условиях. Даже если эти процессы происходят, быстрая изомеризация и исчезновение этих ионов приводит к образованию трудно идентифицируемых продуктов. В связи с этим следует напомнить серию экспериментов Шмерлинга^{8,9}, который алкилировал этилен различными третичными и вторичными алкилгалогенидами в сочетании с кислотами Фриделя-Крафтса ($AlCl_3$, $FeCl_3$ и т.д.) в диапазоне от минус 30 до 30 °C и анализировал получаемые продукты.

Что касается пропилена, то Фонтана¹⁰ исследовал молекулярно-весовые распределения и еще раз подтвердил протекание реакций перехода гидрид-иона. Интересные результаты по исследованию молекулярно-весовых распределений были получены при фракционировании полипропилена (синтезированного полунепрерывным методом при минус 44 °C¹¹) со средней степенью полимеризации ~ 55 ($M_n - 3300$) и содержавшего около 10% вес. фракции с M_n 830000. Действительно, опыты по фракционированию показали, что всего около 30% вес. конечного продукта имеет среднечисловой молекулярный вес свыше 105. Таким образом, в первый и единственный пока раз была продемонстрирована возможность существования полипропилена, полученного методом катионной полимеризации, с молекулярным весом, близким к 106. Большое теоретическое и практическое значение имело бы исследование взаимосвязи структура–свойства для этого продукта, однако нет никаких свидетельств того, что в этих работах хоть как-то изучали структуру исследованного полипропилена. Неоднократно указав на то, что полученное молекулярновесовое распределение является широким¹⁰⁻¹², и допустив возможность изомеризации¹², авторы отметили, что не имеют никаких данных за или против наличия разветвлений в цепях¹². Хотя авторы сообщили, что температура перехода второго рода для этого продукта минус 30 °C и что при повышении концентрации в маслах он дает гели, они удивительно мало, по нашему мнению, исследовали структуру и свойства этого материала.

Изучению механизма полимеризации изобутилена посвящена монография², в которой была описана проверка в контрольных условиях (инициатор – $AlCl_3$, растворенный в CH_2Cl_2 ; раствори-

тель – *m*-пентан; минус 78 °С) влияния различных химических соединений на выход полимера и его молекулярный вес.

В работе ¹⁴ проанализированы формы кривых зависимости степени полимеризации от концентрации мономера и катализатора, являющихся немонотонными (переломы, минимумы и максимумы) и выделено четыре типа кривых: 1) СП проходит через максимум; 2) СП возрастает до некоторого максимального постоянного значения; 3) СП уменьшается до некоторого минимального постоянного значения и 4) СП проходит через минимум. По мнению автора работы ¹⁴, большая часть этих эффектов может быть артефактами, а некоторые могут быть обусловлены присутствием одной или нескольких примесей, обрывающих цепь.

В работе ¹ показано, что инициирование этилена, пропилена и изобутилена наиболее эффективно протекает в присутствии комплексных катализаторов типа $\text{H}_2\text{O}-\text{AlCl}_3$, $\text{H}_2\text{O}-\text{AlCl}_2\text{H}_5$ и т.п. А в работе ² также показано, что эти механизмы наиболее целесообразно изучать методами квантовой химии на электронном наноуровне, так как вышеупомянутые происходят с очень высокими скоростями.

Первые такие и достаточно удачные работы были сделаны еще в 90-х годах XX века.

При этом расчет выполнялся общеизвестным полуэмпирическим квантовохимическим методом CNDO/2 в параметризации Сантри-Попла-Сегала, ошибка метода которого составляет ± 40 кДж/моль ¹.

В связи с этим, энергетические характеристики этих реакций (активационные барьеры, тепловые эффекты, энергии связей и др.) обычно получались завышенными и использовались только для качественных оценок. Тем не менее, расчеты выполненные почти через 40 лет уже современными методами типа *ab initio* с оптимизацией по всем параметрам и весьма хорошо (с достаточно высокой точностью ± 5 кДж/моль) воспроизводящие энергетические характеристики реакции в гильбертовом пространстве через расчет полной поверхности потенциальной энергии (ППЭ) свидетельствует о том, что механизм инициирования изучения методом CNDO/2 и *ab initio*, например для изобутилена ¹⁵ практически полностью совпадают. В связи с этим, хотелось бы отметить, что Попл, получивший Нобелевскую премию за параметризацию этого метода, применяя это приближение для метода CNDO/2, обогнал время на четыре десятилетия. Естественно, следует признать, что активационные барьеры и тепловые эффекты, полученные не эмпирическим методом (*ab initio*) получены с гораздо с большей точностью, чем CNDO/2.

Поэтому целью настоящей работы является изучение механизма инициирования катионной полимеризации этилена, пропилена и изобутилена (исследование изменения общей энергии (E_0) вдоль координаты реакции $R_{(\text{O13}-\text{C2})}$ и $R_{(\text{H14}-\text{Cl})}$ расчет энергий активации и тепловых эффектов ET в присутствии аквакомплекса хлорида алюминия классическими методами квантовой химии – *DFT* и *ab initio* в рамках молекулярной модели в газовой фазе.

Методическая часть

Для исследования механизма инициирования катионной полимеризации C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 были выбраны методы *DFT* и *ab initio* в базисе 6-311G**, достоинства и недостатки которых достаточно хорошо описаны в ^{16, 17}. Квантовохимический расчет был выполнен аналогично ¹⁸, с использованием программ ^{19–21}, в приближении изолированной молекулы в рамках молекулярной модели в газовой фазе. Моделирование выполнялось в соответствии с правилом Марковникова: атака протоном наиболее гидрогенизированного атома углерода олефина C_α .

Результаты расчетов

Исходная модель взаимодействия AlCl_3 с H_2O и олефина (C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8) показаны на примере изобутилена (рис. 1), конечная модель взаимодействия – на рис. 2, поверхности потенциальной энергии изучаемых реакций – на рис. 3–5, а изменение общей энергии молекулярной системы вдоль координаты реакции R_{C1H14} и R_{C2O13} на рис. 6. Значения энергий активации и тепловых эффектов, рассчитанные методом *ab initio* в базисе 6-311G** представлены в табл.1, а полученные методом *DFT* – в табл. 2.

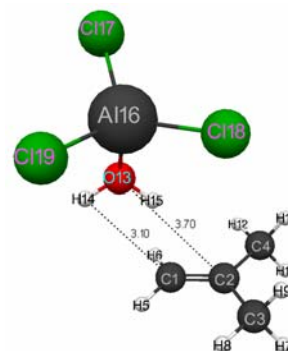


Рис. 1. Начальная структура взаимодействия аквакомплекса хлорида алюминия с C_4H_8

Анализ поведения фрагментов аквакомплекса AlCl_3 и олефинов (этилена, пропилена и изобутилена) – разрыв $\text{O}-\text{H}$ связи, превращение π -связи

σ -связи мономеров и образование новых связей $C_{\alpha}-H$ и $O-C_{\beta}$ в сформировавшихся активных центрах, изменение общей энергии (рис. 1–5) и перераспределении зарядов вдоль координат реакций показал, что механизм инициирования изучаемых мономеров представляет собой согласованный процесс. Механизмы идентичны, экзотермичны и носят барьерный характер, аналогично ^{2, 22, 23}. Причем это показано как методом *ab initio*, так и *DFT*. При этом энергия активации и тепловые эффекты изучаемых реакций в ряду C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 – уменьшаются (табл. 1, 2), что находится в полном соответствии с качественной оценкой того общеизвестного факта – изобутилен является одним из лучших олефинов, склонных к катионной полимеризации; этилен – наоборот, весьма трудно полимеризуется по электрофильному механизму, а пропилен в этом отношении занимает промежуточное положение ^{1, 2}.

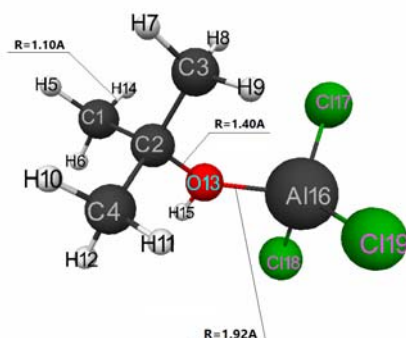


Рис. 2. Конечная структура взаимодействия аква-комплекса хлорида алюминия с C_4H_8 – активный центр (АЦ)

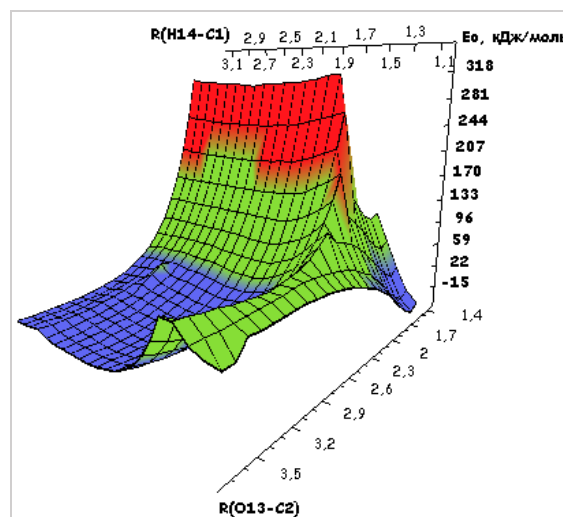


Рис. 3. Многомерный график зависимости E_0 в реакции $AlCl_3 \cdot H_2O \cdot C_4H_8$ (метод *ab initio*)

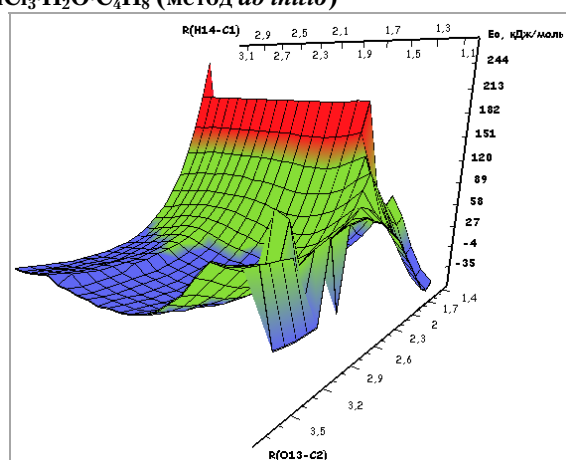


Рис. 4. График изменения общей энергии вдоль пути реакции взаимодействия комплексного катализатора $AlCl_3 \cdot H_2O$ с изобутиленом (R_{O13-C2} и R_{H14-C1} – координаты реакции) (метод *DFT*)

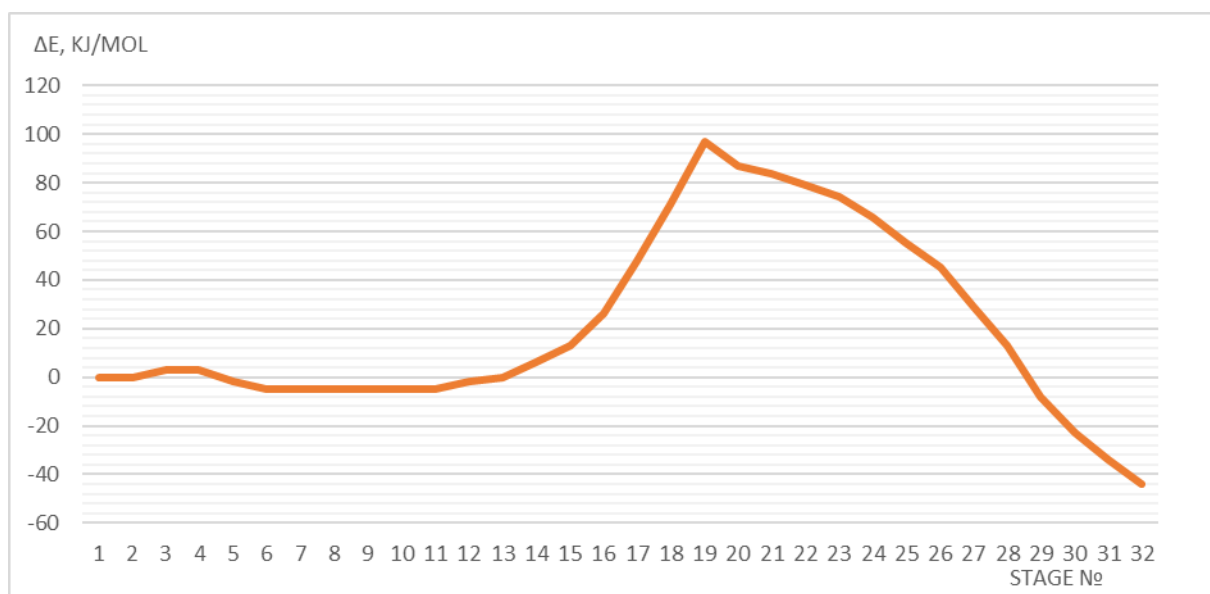


Рис. 5. Одномерный график зависимости E_0 в реакции $AlCl_3 \cdot H_2O \cdot C_4H_8$ (метод *ab initio*)

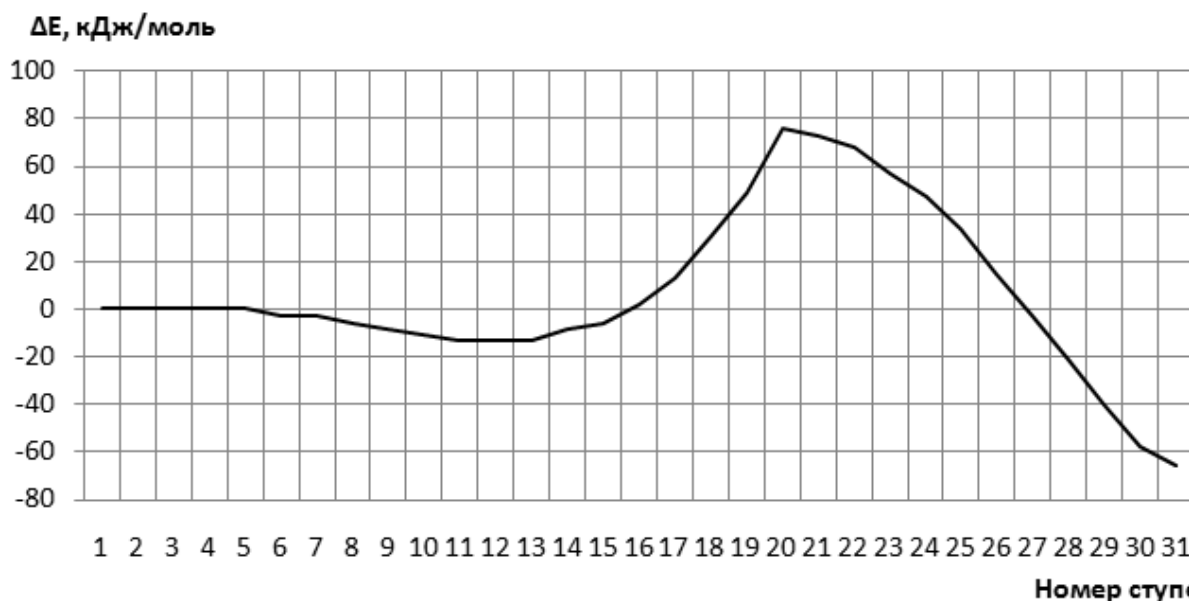


Рис. 6. Изменение общей энергии вдоль пути реакции взаимодействия комплексного катализатора $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с изобутиленом (метод *DFT*)

Таблица 1
Энергия активации (E_A) и тепловые эффекты (E_T) реакции инициирования катионной полимеризации этилена, пропилена и изобутилена в присутствии аквакомплекса хлорида алюминия (метод *ab initio*)

№п/п	Модель	E_A , кДж/моль	E_T , кДж/моль
1	$\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4$	165	53
2	$\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_6$	126	48
3	$\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_8$	97 ¹⁵	44 ¹⁵

Таблица 2
Энергия активации и тепловые эффекты реакции инициирования катионной полимеризации этилена, пропилена и изобутилена в присутствии аквакомплекса хлорида алюминия (метод *DFT*)

№п/п	Модель	E_A , кДж/моль	E_T , кДж/моль
1	$\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4$	124	65
2	$\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_6$	116	57
3	$\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_8$	89	53

Таким образом, при изучении квантовохимическими методами *ab initio* и *DFT* механизма и оценке энергетики реакции инициирования катионной полимеризации этилена, пропилена и изобутилена в присутствии аквакомплекса хлорида алюминия показано, что изученные реакции экзотермичны и носят барьерный характер.

Установлено, что в ряду олефинов C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 энергии активации и тепловые эффекты уменьшаются.

Литература

1. Бабкин В.А., Минский К.С., Заиков Г.Е. Квантово-химические аспекты катионной полимеризации олефинов. – Уфа: Гилем, 1996. – 182 с.
2. Кеннеди Дж. Катионная полимеризация олефинов. – М.: Мир, 1978. – 431 с.
3. Ipatieff V.N., Grosse A.V., Pines H., Komarewsky V.I. Alkylation of paraffins with olefins in the presence of aluminum chloride // Journal of the American Chemical Society. – 1936. – V.58. – Pp.913-915.
4. Tornquist E.A.M. Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers. – New York: Interscience, 1968. – V.1. – Ch.2. – 582 p.

References

1. Babkin V.A., Minsker K.S., Zaikov G.E. *Kvantovo-khimicheskiye aspekty kationnoy polimerizatsii* [Quantum-chemical aspects of cationic polymerization of olefins]. Ufa, Gilem Publ., 1996, 182 p.
2. Kennedy J. [Cationic polymerization of olefins]. Moscow, Mir Publ., 1978, 431 p.
3. Ipatieff V.N., Grosse A.V., Pines H., Komarewsky V.I. [Alkylation of paraffins with olefins in the presence of aluminum chloride]. *Journal of the American Chemical Society*, 1936, vol.58, pp.913-915.
4. Tornquist E.A.M. [Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers]. New York, Interscience Publ., 1968, vol.1, ch.2, 582 p.

5. Kennedy J.P., Thomas R.M. Polymerization of isobutene in homogeneous systems // *Journal of Polymer Science*.– 1960.– V.46, №147.– Pp.233-243.
6. Ipatieff V.N., Schaad R.E., Shanley W.B. Science of Petroleum. V. V, P. II. Oxford: University Press, 1953.– Pp.14-23.
7. Gramstad T., Haszeldie R.N. Perfluoroalkyl derivatives of sulphur. Part VII. Alkyl trifluoromethanesulphonates as alkylating agents, trifluoromethanesulphonic anhydride as a promoter for esterification, and some reactions of trifluoromethanesulphonic acid // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*.– 1957.– P.4069.
8. Schmerling L. The Condensation of Saturated Halides with Unsaturated Compounds. I. The Condensation of Alkyl Halides with Ethylene // *Journal of the American Chemical Society*.– 1947.– V.67, №7.– Pp.1152-1154.
9. Schmerling L., Meisinger E.E. Condensation of Saturated Halides with Unsaturated Compounds. VII. Condensation of Neopentyl Chloride with Ethylene // *Journal of the American Chemical Society*.– 1949.– V.71, №2.– Pp.753-754.
10. Fontana C.M. Hydride Transfer and the Molecular weight Distribution of Polypropylene// *The Journal of Physical Chemistry*.– 1959.– V 63, №7.– Pp.1167-1174.
11. Fontana C. M., Herold R. J., Kinney E. J., Miller R. C. High Molecular Weight Polymers from Propylene and 1-Butene // *Industrial & Engineering Chemistry*.– 1952.– V.44, №12.– Pp.2955-2962.
12. Fontana C.M. Cationic Polymerization and Related Complexes.– Cambridge: Iffeffer and Sons, 1953.– Ch.II.– P.121.
13. Kennedy J. P., Squires R. G. Contributions to the Mechanism of Isobutene Polymerization. I. Theory of Allylic Termination and Kinetic Considerations // *Journal of Macromolecular Science: Part A – Chemistry*.– 1967.– V.1:5.– Pp.805-829.
14. Plesch P.H. Developments in the theory of cationic polymerisation. Part IV. A general theory explaining discontinuous variations of the degree of polymerisation with the concentration of the reagents // *Journal of the Chemical Society*.–1964.– Pp.104-114.
15. Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V. et al. Quantum Chemical Study of Initiation Mechanism of Cationic Polymerisation of Isobutylene with Chloride-Aluminum Aqua Complex // *Oxidation Communications*.– 2019.– V.42, №4.– Pp.437-443.
16. Ермаков А.И. Квантовая механика и квантовая химия.– М.: Юрайт, 2016.– 555 с.
17. Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела.– М.: Бином, 2010.– 422 с.
18. Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V., Belousova V.S., Fomichev V.T., Artsis M.I., Zaikov G.E. Quantum Chemical Calculation of Initiation Mechanism of Cationic Polymerisation of Propylene with Chloride-Aluminium Aquacomplex // *Oxidation Communications*.– 2020.– V.43, №1.– Pp.24-30.
19. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J. A. General Atomic and Molecular
5. Kennedy J.P., Thomas R.M. [Polymerization of isobutene in homogeneous systems]. *Journal of Polymer Science*, 1960, vol.46, no.147, pp.233-243.
6. Ipatieff V.N., Schaad R.E., Shanley W.B. [Science of Petroleum. Vol. V, P. II]. Oxford, University Press, 1953, pp.14-23.
7. Gramstad T., Haszeldie R.N. [Perfluoroalkyl derivatives of sulphur. Part VII. Alkyl trifluoromethanesulphonates as alkylating agents, trifluoromethanesulphonic anhydride as a promoter for esterification, and some reactions of trifluoromethanesulphonic acid]. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1957, p.4069.
8. Schmerling L. [The Condensation of Saturated Halides with Unsaturated Compounds. I. The Condensation of Alkyl Halides with Ethylene]. *Journal of the American Chemical Society*, 1947, vol.67, no.7, pp.1152-1154.
9. Schmerling L., Meisinger E.E. [Condensation of Saturated Halides with Unsaturated Compounds. VII. Condensation of Neopentyl Chloride with Ethylene]. *Journal of the American Chemical Society*, 1949, vol.71, no.2, pp.753-754.
10. Fontana C.M. [Hydride Transfer and the Molecular weight Distribution of Polypropylene]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1959, vol.63, no.7, pp.1167-1174.
11. Fontana C. M., Herold R. J., Kinney E. J., Miller R. C. [High Molecular Weight Polymers from Propylene and 1-Butene]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1952, vol.44, №12, pp.2955-2962.
12. Fontana C.M. [Cationic Polymerization and Related Complexes]. Cambridge, Iffeffer and Sons, 1953, ch.II, p.121.
13. Kennedy J. P., Squires R. G. [Contributions to the Mechanism of Isobutene Polymerization. I. Theory of Allylic Termination and Kinetic Considerations]. *Journal of Macromolecular Science: Part A – Chemistry*, 1967, vol.1:5, pp.805-829.
14. Plesch P.H. [Developments in the theory of cationic polymerisation. Part IV. A general theory explaining discontinuous variations of the degree of polymerisation with the concentration of the reagents]. *Journal of the Chemical Society*, 1964, pp.104-114.
15. Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V. et al. [Quantum Chemical Study of Initiation Mechanism of Cationic Polymerisation of Isobutylene with Chloride-Aluminum Aqua Complex]. *Oxidation Communications*, 2019, vol.42, no.4, pp.437-443.
16. Ermakov A.I. *Kvantovaya mekhanika i kvantovaya khimiya* [Quantum mechanics and quantum chemistry]. Moscow, Yurayt Publ., 2016, 555 p.
17. Tsirel'son V.G. *Kvantovaya khimiya. Molekuly, molekulyarnyye sistemy i tverdye tela* [Quantum chemistry. Molecules, molecular systems and solids]. Moscow, Binom Publ., 2010, 422 p.
18. Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V., Belousova V.S., Fomichev V.T., Artsis M.I., Zaikov G.E. [Quantum Chemical Calculation of Initiation Mechanism of Cationic Polymerisation of Propylene with Chloride-Aluminium Aquacomplex]. *Oxidation Communications*, 2020, vol.43, no.1, pp. 24-30.
19. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N.,

- Electronic Structure System. // J.Comput.Chem.– 1993.– V.14.– Pp.1347-1363.
20. Granovsky A.A. Firefly version 8 // [http: classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html)
 21. Bode B.M., Gordon M.S. MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS // Journal of Molecular Graphics.– 1998.– №16.– Pp.133-138.
 22. Петрова В.Д., Ржевская Н.Н., Щербакowa Н.В., Сангалов Ю.А., Минскер К.С. О комплексообразовании хлоралюминийорганических соединений и воды // Доклады АН СССР.– 1977.– Т.233, №4.– С.602-605.
 23. Разуваев Г.А., Сангалов Ю.А., Ясман Ю.Б., Минскер К.С. О каталитической активности комплексно связанного хлорида водорода при полимеризации α -олефинов // Доклады АН СССР.– 1978.– Т.239, №2.– С.338-341.
 - Nguyen K. A., Su S. J., Windus T. L., Dupuis M., Montgomery J. A. [General Atomic and Molecular Electronic Structure System]. *J. Comput. Chem.*, 1993, vol.14, pp.1347-1363.
 20. Granovsky A.A. Firefly version 8 // [http: classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html)
 21. Bode B.M., Gordon M.S. [MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS]. *Journal of Molecular Graphics*, 1998, no.16, pp.133-138.
 22. Petrova V.D., Rzhetskaya N.N., Shcherbakova N.V., Sangalov Yu.A., Minsker K.S. *O kompleksobrazovanii khloral'yuminiyorganicheskikh soyedineniy i vody* [On the complexation of organochlorine compounds and water]. *Doklady AN SSSR* [Reports of the USSR Academy of Sciences], 1977, vol.233, no.4, pp.602-605.
 23. Razuvaev G.A., Sangalov Yu.A., Yasman Yu.B., Minsker K.S. *O kataliticheskoy aktivnosti kompleksno-svyazannogo khlorida vodoroda pri polimerizatsii α -olefinov* [On the catalytic activity of complex-bound hydrogen chloride in the polymerization of α -olefins]. *Doklady AN SSSR* [Reports of the USSR Academy of Sciences], 1978, vol.239, no.2, pp.338-341.

Ю. Г. Борисова (к.х.н., доц.), А. И. Мусин (инж.),
Г. З. Раскильдина (д.х.н., проф.), Р. М. Султанова (д.х.н., проф.)

ГЕТЕРОГЕННЫЕ КИСЛОТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В СИНТЕЗЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ АЦЕТАЛЕЙ

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

Yu. G. Borisova, A. I. Musin, G. Z. Raskil'dina, R. M. Sultanova

HETEROGENEOUS ACID CATALYSTS IN THE SYNTHESIS OF CYCLIC ACETALS

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

Оценена каталитическая активность промышленных катионитов в реакции ацетализации диолов – этиленгликоля и 2,2-диметил-1,3-пропандиола параформальдегидом. Определено, что наибольшей активностью обладает сильноокислотный катионит Benjion DVC 8 UPS с общей обменной емкостью 5.2 г-экв/л. Показано, что диол изостроения – 2,2-диметил-1,3-пропандиол уступает по активности этиленгликолю. Это связано, с тем, что метильные группы затрудняют адсорбцию гликоля на кислотных центрах катионита. При этом активность в ряду катионообменных смол в случае этиленгликоля и 2,2-диметил-1,3-пропандиола одинакова.

Ключевые слова: диол; катионит; параформальдегид; циклические ацетали.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России в сфере научной деятельности, номер для публикаций FEUR-2022-0007 «Нефтехимические реагенты, масла и материалы для теплоэнергетики».

Катионообменные смолы (катиониты) широко используются в нефтехимии и органическом синтезе и успешно замещают минеральные кислоты в процессах алкилирования, ацилирования, в синтезе простых и сложных эфиров, циклических ацеталей и др.^{1–5}

В последние годы набор используемых катионитов расширяется и практическое применение находят смолы с различной обменной емкостью и размером зерен^{7,8}.

Представляло интерес оценить каталитическую активность наиболее распространенных ка-

The catalytic activity of industrial cation exchangers in the mode of acetalization of diols – ethylene glycol and 2,2-dimethyl-1,3-propanediol with paraformaldehyde was assessed. It was determined that the Benjion DVC 8 UPS cation exchanger, a strong acid cation exchanger with a total exchange capacity of 5.2 g-eq/l, has the greatest activity. It has been shown that a diol of isostructure, 2,2-dimethyl-1,3-propanediol, has an activity with ethylene glycol. This is due to the fact that methyl groups hinder the adsorption of glycol on the acid sites of the cation exchanger. At this level, the activity in the series of cation exchange resins in the case of ethylene glycol and 2,2-dimethyl-1,3-propanediol is the same.

Key words: cyclic acetals; diol; kationite; paraformaldehyde.

The work was carried out within the framework of the state assignment of the Russian Ministry of Education and Science in the field of scientific activity, publication number FEUR-2022-0007 «Petrochemical reagents, oils and materials for thermal power engineering».

тионообменных смол в важной в практическом плане конденсации диолов с параформальдегидом, приводящей к циклическим ацеталам.

Материалы и методы исследования

Продукты реакции анализировали методом ГЖХ на хроматографе «Кристалл-5000» (Россия) с детектором по теплопроводности, газ-носитель – гелий марки А (капиллярная колонка CR-5 длиной 30 м и диаметром 0.25 мм). Программированный температурный режим: термостат колонок 80–230 °С,

Дата поступления 12.01.24

Физико-химические параметры использованных катализаторов

Параметр	Наименование катионитов			
	ЭМ	ЭМ-1	ТОКЕМ-102	Benjion DVC-8 UPS
Ионная форма	H ⁺ -водородная			
Общая обменная емкость, г-экв/л	3.4	3.6	4.8	5.2
Размер зерен, мм	0.1	0.40-0.55	0.55-0.65	
Температура эксплуатации, °С	≤80	≤120		

скорость увеличения температуры 20 °С/мин, температура испарителя и детектора 250 °С. Масс-спектры записали на приборе «Кристалл-5000М». Условия анализа: капиллярная колонка длиной 30 м, температура колонки от 80 до 280 °С, температура переходной линии 300 °С, температура источника ионов 300 °С; повышение температуры со скоростью 20 °С/мин; газ-носитель – гелий. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записывали на спектрометре «Bruker AVANCE-500» с рабочими частотами 400.13 и 75.47 МГц соответственно, растворитель CDCl₃, внутренний стандарт – SiMe₄.

В работе были использованы сильноокислотные катиониты российского производства: ЭМ, ЭМ-1, ТОКЕМ-102 и Benjion DVC-8 UPS (табл. 1).

Для синтеза 1,3-диоксациклоалканов использовались следующие диолы: этиленгликоль (*T*_{кип.} 198 °С) и 2,2-диметил-1,3-пропандиол, произведенные в России. Перед применением физико-химические характеристики соответствовали литературным данным.

Общая методика ацетализации диолов параформальдегидом

В круглодонную колбу объемом 100 мл, снабженную обратным холодильником, загружали 0.1 моль диола (6.2 г этиленгликоля **1** или 10.4 г 2,2-диметил-1,3-пропандиола **4**), 0.1 моль (0.3 г) параформальдегида **2**, 50 мл толуола и 10% мас. катионита и кипятили в течение 0.5 ч или 1 ч. Далее смесь отфильтровывали, остаток упаривали и анализировали с помощью ГЖХ.

1,3-диоксолан (3). Бесцветная жидкость, выход 98%. *T*_{кип.} 75 °С. Спектр ЯМР ¹H δ, м. д.: 3.88 дт (4H, CH₂, *J* 6.7 Гц), 4.61д (2H, CH₂, *J* 2.9 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 65.67 (2CH₂), 92.58 (CH₂). Спектральные характеристики соответствуют литературным данным⁹.

5,5-диметил-1,3-диоксан (5). Бесцветная жидкость, выход 90%. *T*_{кип.} 125 °С. Спектральные характеристики соответствуют литературным данным⁹.

Перед использованием катиониты обезвоживали путем азеотропной отгонки воды с бензолом, а затем сушили в вакууме (10 атм) при 60–65 °С в течение 2-3 ч.

Результаты и их обсуждение

Этиленгликоль **1** реагирует с параформальдегидом **2** в среде толуола в присутствии изученных катионитов ЭМ, ЭМ-1, ТОКЕМ-102, Benjion DVC-8 UPS при 110 °С с образованием 1,3-диоксолана **3** (схема 1).

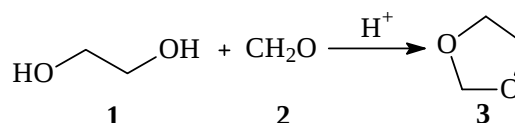


Схема 1

На начальной стадии реакции (0.5 ч) лучший выход гетероцикла **3** составил 38 % (Benjion DVC-8 UPS), в присутствии остальных катализаторов в этих условиях выход **3** составил 27–34 % (табл. 2).

Замещенный 1,3-гликоль-2,2-диметил-1,3-пропандиол **4** в аналогичных условиях реагирует с альдегидом **2** с образованием 5,5-диметил-1,3-диоксана **5** (схема 2).

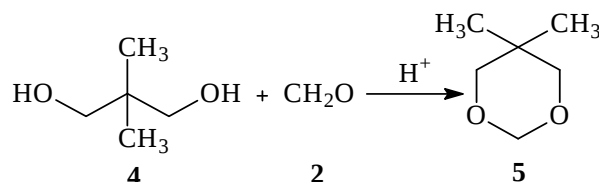


Схема 2

Выход соединения **5** за 0.5 ч (табл. 2) в тех же условиях несколько ниже (20–25 %). Снижение выхода продукта **5**, вероятно, связано с трудностью процесса адсорбции неопентилгликоля **4** на кислотных центрах катионита, однако изменение активности активности в ряду катионитов такое же, как и для диола **1**.

Таблица 2

Результаты конденсации диолов **1** и **4** с параформальдегидом **2**

Использованные катиониты	Выходы соединений 3 и 5 , %	
	3	5
ЭМ	34	22
ЭМ-1	30	20
ТОКЕМ-102	32	20
Benjion DVC-8 UPS	38	25

Катионит Benjion DVC-8 UPS мы использовали для конденсации диолов **1**, **4** с параформальдегидом **2** в аппарате Дина-Старка. При этом количественный выход ацеталей **3** и **5** был достигнут за 4 и 6 ч соответственно, что может быть связано с затрудненной адсорбцией гликоля на кислотных центрах катионита.

Таким образом, оценена каталитическая активность промышленных катионитов ЭМ, ЭМ-1, ТОКЕМ-102, Benjion DVC-8 UPS в реакции конденсации диолов – этиленгликоля и 2,2-диметил-1,3-пропандиола параформальдегидом при 110 °С. Определено, что наибольшей активностью в реакции ацетализации обладает катионит Benjion DVC 8 UPS.

Литература

1. 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.
2. Dzhumadullaeva S.A., Baeshov A.B. Liquid phase synthesis of 1,2-dihydropyridazine-3,6-dione in the presence of ionite catalysts // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2021. – T.95, №5. – С.954-957.
3. Raskil'dina G.Z., Sultanova R.M., Zlotskii S.S. *gem*-Dichlorocyclopropanes and 1,3-dioxacyclanes: synthesis based on petroleum products and use in low-tonnage chemistry // Rev. and Adv. in Chem. – 2023. – V.13. – Pp.15-27.
4. Султанова Р.М., Борисова Ю.Г., Хуснутдинова Н.С., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. 1,3-Диоксацикланы: синтез на основе продуктов нефтехимии, химические превращения и применение // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2023. – T.72, №10. – С.2297-2318.
5. Ramazanov D.N., Nekhaev A.I., Samoilov V.O., Maximov A.L., Dzhumbe A., Egorova E.V. Reaction between glycerol and acetone in the presence of ethylene glycol // Petroleum Chemistry. – 2015. – V.55, №2. – Pp.140-145.
6. Alimardanov K.M., Sadygov O.A., Abbasov M.F., Suleimanova E.T., Dzhafarova N.A., Abdullaeva M.Y., Abbasova S.M. Russian Synthesis of higher spiroacetals by condensation of alkyl- and cycloalkylcyclopentanones and cyclohexanones with dihydric alcohols in the presence of heterogenic catalysts // Journal of Organic Chemistry. – 2011. – V.47, №8. – Pp.1153-1160.
7. Gasanov A.G., Nagiev A.V. Synthesis of 2-(bicyclo-[2.2.1]hept-2-yloxy)ethyl carboxylates // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2005. – V.41, №12. – С.1755-1756.
8. Voronin I.O., Nesterova T.N., Zhuravskii E.A., Strelchik B.S. Efficiency of sulfonic cation-exchange resins used in *para-tert*-butylphenol production: a comparison based on the kinetics of transalkylation in the phenol-*tert*-butylphenols system // Kinetics and Catalysis. – 2014. – V.55, №6. – Pp.705-711.
9. Greenway K.T., Bischoff A.G., Pinto B.M. Probing hyperconjugation experimentally with the conformational deuterium isotope effect // The Journal of Organic Chemistry. – 2012. – V.77, №20. – Pp.9221-9226.

References

1. Raskildina G.Z., Sultanova R.M., Zlotsky S.S. *Karbo- i geterotsiklicheskie soedineniya iz neftekhimicheskogo syr'ya i ikh ispol'zovanie v malotonnazhnoy khimii* [Carbo- and heterocyclic platform compounds from petrochemical raw materials and their use in low-tonnage chemistry]. *Izvestiya Ufimskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy Akademii nauk* [Proceedings of the Ufa Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2019, no.3, pp.5-18.
2. Dzhumadullaeva S.A., Baeshov A.B. [Liquid phase synthesis of 1,2-dihydropyridazine-3,6-dione in the presence of ionite catalysts]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2021, vol.95, no.5, pp.954-957.
3. Raskil'dina G.Z., Sultanova R.M., Zlotskii S.S. [*gem*-Dichlorocyclopropanes and 1,3-dioxacyclanes: synthesis based on petroleum products and use in low-tonnage chemistry]. *Rev. and Adv. in Chem.*, 2023, vol.13, pp.15-27.
4. Sultanova R.M., Borisova Yu.G., Khusnutdinova N.S., Raskil'dina G.Z., Zlotskiy S.S. *1,3-Dioksatsiklany: sintez na osnove produktov neftekhimii, khimicheskiye prevrashcheniya i primeneniye* [1,3-Dioxacyclanes: synthesis based on petrochemical products, chemical transformations and application]. *Proceedings of the Academy of Sciences. Chemical series* [Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya], 2023, vol.72, no.10, pp.2297-2318.
5. Ramazanov D.N., Nekhaev A.I., Samoilov V.O., Maximov A.L., Dzhumbe A., Egorova E.V. [Reaction between glycerol and acetone in the presence of ethylene glycol]. *Petroleum Chemistry*, 2015, vol.55, no.2, pp.140-145.
6. Alimardanov K.M., Sadygov O.A., Abbasov M.F., Suleimanova E.T., Dzhafarova N.A., Abdullaeva M.Y., Abbasova S.M. [Russian Synthesis of higher spiroacetals by condensation of alkyl- and cycloalkylcyclopentanones and cyclohexanones with dihydric alcohols in the presence of heterogenic catalysts]. *Journal of Organic Chemistry*, 2011, vol.47, no.8, pp.1153-1160.
7. Gasanov A.G., Nagiev A.V. [Synthesis of 2-(bicyclo-[2.2.1]hept-2-yloxy)ethyl carboxylates]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2005, vol.41, no.2, pp.1755-1756.
8. Voronin I.O., Nesterova T.N., Zhuravskiy E.A., Strelchik B.S. [Efficiency of sulfonic cation-exchange resins used in *para-tert*-butylphenol production: a comparison based on the kinetics of transalkylation in the phenol-*tert*-butylphenols system]. *Kinetics and Catalysis*, 2014, vol.55, no.6, pp.705-711.
9. Greenway K.T., Bischoff A.G., Pinto B.M. [Probing hyperconjugation experimentally with the conformational deuterium isotope effect]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2012, vol.77, no.20, pp.9221-9226.

Р. М. Ибрагимова (магистрант), К. А. Жулин (магистрант), А. Т. Зайнашев (к.х.н., доц.),
А. В. Зорин (к.х.н., доц.), Л. Н. Зорина (к.х.н., доц.)*

СИНТЕЗ РАЦЕМИЧЕСКИХ ЭТИЛ 3-ДИХЛОРФЕНИЛ-3-ГИДРОКСИПРОПАНОАТОВ

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

*кафедра общей, аналитической и прикладной химии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: z.albert.t@mail.ru

R. M. Ibragimova, K. A. Zhulin, A. T. Zaynashev, A. V. Zorin, L. N. Zorina

SYNTHESIS OF RACEMIC ETHYL 3-DICHLOROPHENYL-3-HYDROXYPROPANOATES

Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; ph. (347)2431935, e-mail: z.albert.t@mail.ru

Синтез рацемических этил 3-(2,4-дихлорфенил)-3-гидроксипропаноата и этил 3-(2,6-дихлорфенил)-3-гидроксипропаноата осуществлен путем взаимодействия этил 2-бромцинкацетата, полученного из этил 2-бромацетата в присутствии цинка, с 2,4-дихлорбензальдегидом (или 2,6-дихлорбензальдегидом) при кипячении в абсолютизированном ТГФ в атмосфере аргона с выходами 86–95 %. Образование рацемических этил 3-дихлорфенил-3-гидроксипропаноатов в реакции Реформатского протекает эффективнее с 2,4-дихлорбензальдегидом по сравнению с 2,6-дихлорбензальдегидом.

Ключевые слова: альдегиды; α -карбанионы; металлизирование; 1,2-присоединение, рацемические 3-оксифиры; реактивы Реформатского; этил бромацетат.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

Оптически чистые 3-оксикарбоновые кислоты и их эфиры находят широкое применение в органическом синтезе и представляют интерес для получения соединений со строго определенной конфигурацией заместителей при хиральном атоме углерода ¹.

3-Оксиэфиры имеют высокий синтетический потенциал и используются в производстве косметических средств, лекарственных препаратов и их прекурсоров, биополимеров и биопластиков, средств доставки лекарств, шовных материалов для тканевой инженерии, являются строительными блоками в синтезе фармакозначимых соеди-

The synthesis of racemic ethyl 3-(2,4-dichlorophenyl)-3-hydroxypropanoate and ethyl 3-(2,6-dichlorophenyl)-3-hydroxypropanoate was carried out by reacting of ethyl 2-bromozinc acetate, obtained from ethyl 2-bromoacetate in the presence of zinc, with 2,4-dichlorobenzaldehyde (or 2,6-dichlorobenzaldehyde) when boiled in absolute THF in an argon atmosphere with yields of 86–95%. The formation of racemic ethyl 3-dichlorophenyl-3-hydroxypropanoates in the Reformatsky reaction proceeds more efficiently with 2,4-dichlorobenzaldehyde compared to 2,6-dichlorobenzaldehyde.

Key words: 1,2-addition; aldehydes; α -carbanions; ethyl bromoacetate; metallization; racemic 3-hydroxy acids; racemic 3-hydroxyesters; Reformatsky's reagents.

The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of Russia.

нений ², проявляющих противовирусные, противогрибковые и противоопухолевые свойства ³.

В данной работе для синтеза этил 3-дихлорфенил-3-гидроксипропаноатов использовалась реакция Реформатского α -галогенированных сложных эфиров с замещенными бензальдегидами в присутствии цинка как наиболее эффективная стратегия получения 3-оксикарбонильных соединений ⁴.

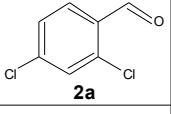
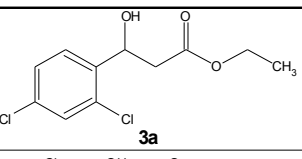
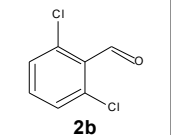
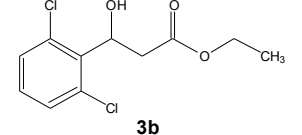
Путем взаимодействия этил 2-бромцинкацетата, полученного из этил 2-бромацетата (**1**) в присутствии цинка, с 2,4-дихлорбензальдегидом (**2a**) [или 2,6-дихлорбензальдегидом (**2b**)] по ме-

Дата поступления 03.02.24

тодике⁵ осуществлен синтез рацемических этил 3-(2,4-дихлорфенил)-3-гидроксипропаноата (**3a**) и этил 3-(2,6-дихлорфенил)-3-гидроксипропаноата (**3b**) при кипячении с обратным холодильником в абсолютизированном ТГФ в инертной атмосфере (аргон) при мольном соотношении реагентов (**1**):(**2**) = 1:1 (табл.).

Таблица

Выходы этиловых эфиров рацемических 3-оксикислот **3a,b при взаимодействии* этил бромацетата (**1**) с альдегидами **2a,b****

Альдегид	Продукт реакции	Выход от теоретического, %
		95
		86

* $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$, растворитель – ТГФ, τ – 2ч, инертная атмосфера – Ar, мольное соотношение (**2**):(**3**) = 1:1.

Эфиры 3-оксикарбоновых кислот **3a,b** были выделены из реакционной смеси экстракцией эфиром и идентифицированы с использованием методов ЯМР ^1H -, ^{13}C -спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии (ХМС).

Реакция этил бромацетата **1** с альдегидом **2a** протекает более эффективно, чем с альдегидом **2b** (табл.).

Таким образом, осуществлен синтез рацемических этил 3-дихлорфенил-3-гидроксипропаноатов для их дальнейшего кинетического разделения на индивидуальные энантиомеры.

Ранее взаимодействием литиевых и цинковых енолятов с различными альдегидами^{6,7} нами были получены рацемические 3-оксикарбоновые кислоты и их эфиры, а путем восстановления 2,2-диметил-⁸, 2-алкил-⁹ и 3-фенилзамещенных 3-оксоэфиров¹⁰ борогидридом натрия осуществлен синтез рацемических 3-оксиэфиров, которые могут быть использованы в качестве образцов для идентификации методом энантиоселективной газожидкостной хроматографии. энантиомеров, полученных при стереонаправленном биовосстановлении 3-оксоэфиров,

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны в CDCl_3 на приборе Bruker AM-500 (рабочая частота 500.13 и 125.76 МГц соответственно), внутренний стандарт – ТМС. Хроматографический и масс-спектральный анализы проводили на хроматомасс-спектрометре GCMS-QP2010S Shimadzu (электронная ионизация при 70 эВ, диапазон детектируемых масс 33-350 Да). Использовали капиллярную колонку HP-1MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), температура испарителя 280 °С, температура ионизационной камеры 200 °С. Анализ проводили в режиме программирования температуры от 50 до 300 °С со скоростью 10 °С/мин, газ-носитель – гелий (1.1 мл/мин).

Методика синтеза этиловых эфиров 3-оксикарбоновых кислот

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, хлоркальциевой трубкой, магнитной мешалкой, термометром и системой подачи аргона, помещали 25 мл абсолютизированного ТГФ и 0.75 г цинковой пыли, а также смесь этилбромацетата и альдегида **2a** или **2b**. Для иницирования реакции вносили кристаллик иода.

Смесь нагревали при 65 °С в течение 3 ч. По окончании реакции добавляли 20 мл дистиллированной воды, водный слой экстрагировали этилацетатом (2 × 25 мл). Эфирные экстракты объединяли с органическим слоем, сушили Na_2SO_4 и концентрировали при пониженном давлении. В результате получали продукты **3a,b**, которые анализировали методами ХМС, ЯМР ^1H - и ^{13}C -спектроскопии.

Этил 3-(2,4-дихлорфенил)-3-гидроксипропаноат (3a**).** Спектр ЯМР ^1H (в CDCl_3 , δ , м.д.): 1.27 т (3H, CH_3), 2.50-2.85 м (2H, CH_2), 4.11 к (2H, OCH_2), 5.42 дд (1H, CHON), 7.23-7.36 м (2H, CH_{Ar}), 7.50-7.51 м (1H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (в CDCl_3 , δ , м.д.): 14.16 (1C, CH_3), 41.26 (1C, CH_2), 60.41 (1C, OCH_2), 66.68 (1C, CHON), 127.51 (1C, CH_{Ar}), 128.16 (1C, CH_{Ar}), 129.10 (1C, CH_{Ar}), 131.94 (1C, C_{Ar}), 133.82 (1C, CCl_{Ar}), 138.59 (1C, CCl_{Ar}), 172.34 (1C, C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 238 (41), 236 (63), 203 (32), 202 (16), 201 (100), 166 (78), 165 (99), 163 (13), 91 (18), 82 (35).

Этил 3-(2,6-дихлорфенил)-3-гидроксипропаноат (3b**).** Спектр ЯМР ^1H (в CDCl_3 , δ , м.д.): 1.28 т (3H, CH_3), 2.70-2.76 м (2H, CH_2), 4.22 к (2H, OCH_2), 5.85-5.99 м (1H, CHON), 7.12-7.19 м (1H, CH_{Ar}), 7.24-7.33 м (2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (в CDCl_3 , δ , м.д.): 14.10 (1C, CH_3), 39.30 (1C, CH_2), 60.70 (1C, OCH_2), 67.84 (1C, CHON), 129.50 (2C, CH_{Ar}), 129.75 (1C, CH_{Ar}), 134.56 (2C, CCl_{Ar}), 135.64 (1C, C_{Ar}), 171.85 (1C, C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 227 (58), 177 (55), 175 (100), 111 (50), 88 (91), 75 (46), 70 (39), 61 (39), 60 (53), 43 (30).

Литература

1. Abdel-Rahman H.M., Hussein M.A. Synthesis of beta-hydroxypropanoic acid derivatives as potential anti-inflammatory, analgesic and antimicrobial agents // *Arch. Pharm. (Weinheim)*.– 2006.– V.339.– Pp.378-387.
2. Schostarez H.J. A Stereospecific synthesis of 3-aminodeoxystatine // *J. Org. Chem.*– 1988.– V.53.– Pp.3628-3631.
3. Patai S. *The Chemistry of the Carbonyl Group*.– London.: Wiley, 1966.– 1027 p.
4. Choppin S., Ferreiro-Medeiros L., Barbarottoa M., Colobert F. Recent advances in the diastereoselective Reformatsky-type reaction // *Chem. Soc. Rev.*– 2013.– V.42.– Pp.937-949.
5. Несмеянов А.Н., Кочешков К.А. Методы элементо-органической химии (цинк, кадмий).– М.: Наука, 1964.– 233 с.
6. Блохина Ю. С., Ялашкин Д. А., Зайнашев А. Т., Зорин А. В., Зорина Л. Н. Синтез рацемических 3-оксикарбоновых кислот и их эфиров // *Баш. хим. ж.*– 2022.– Т.29, №4.– С.5-9.
7. Ялашкин Д. А., Ибрагимова Р.М., Зайнашев А. Т., Зорин А. В., Зорина Л. Н. Синтез рацемических эфиров 3-арил-3-оксизамещенных карбоновых кислот // *Баш. хим. ж.*– 2023.– Т.30, №4.– С.28-32.
8. Тлямова И. Р., Зайнашев А. Т., Зорин А. В., Зорина Л. Н. Синтез рацемических α,α -диметилзамещенных эфиров β -оксикарбоновых кислот // *Баш. хим. ж.*– 2018.– Т.25, №1.– С.83-89.
9. Горбатов П. Д., Аздерханова Г. С., Зайнашев А. Т., Зорин А. В., Зорина Л. Н. Синтез рацемических 2-алкилзамещенных эфиров этил 3-окси-3-фенилпропаноата // *Баш. хим. ж.*– 2019.– Т.26, №1.– С.23-28.
10. Нуриев Р. И., Блохина Ю. С., Зайнашев А. Т., Зорин А. В., Зорина Л. Н. Синтез рацемических 2-алкилзамещенных эфиров этил 3-оксигексаноата // *Баш. хим. ж.*– 2021.– Т.28, №1.– С.16-21.

References

1. Abdel-Rahman H.M., Hussein M.A. [Synthesis of beta-hydroxypropanoic acid derivatives as potential anti-inflammatory, analgesic and antimicrobial agents]. *Arch. Pharm. (Weinheim)*, 2006, vol.339, pp.378-387.
2. Schostarez H.J. [A Stereospecific synthesis of 3-aminodeoxystatine]. *J. Org. Chem.*, 1988, vol.53, pp.3628-3631.
3. Patai S. [The Chemistry of the Carbonyl Group]. London, Wiley, 1966, 1027 p.
4. Choppin S., Ferreiro-Medeiros L., Barbarottoa M., Colobert F. [Recent advances in the diastereoselective Reformatsky-type reaction]. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, vol.42, pp.937-949.
5. Nesmeyanov A. N., Kocheshkov K. A. *Metody elementoorganicheskoi khimii (tsink, kadmii)* [Methods of organoelement chemistry (zinc, cadmium)]. Moscow, Nauka Publ., 1964, 464 p.
6. Blokhina Yu.S., Yalashkin D. A., Zaynashev A.T., Zorin A.V., Zorina L.N. *Sintez ratsemicheskikh 3-oksikarbonovykh kislot i ikh efirov* [Synthesis of racemic 3-hydroxycarboxylic acids and their esters]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2022, v.29, no.4, pp.5-9.
7. Yalashkin D.A., Ibragimova R.M., Zaynashev A.T., Zorin A.V., Zorina L.N. *Sintez ratsemicheskikh 3-oksizameshchennykh karbonovykh kislot* [Synthesis of racemic esters of 3-aryl-3-oxy-substituted carboxylic acids]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2023, vol.30, no.4, pp.28-32.
8. Tlyamova I. R., Zaynashev A. T. Zorin A. V., Zorina L. N. *Sintez ratsemicheskikh α,α -dimetilzameshchennykh ehfirov β -oksikarbonovykh kislot* [Synthesis of racemic α,α -dimethyl-substituted esters of β -hydroxycarboxylic acids]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2023, vol.25, no.1, pp.83-89.
9. Gorbato P.D., Azderkhanova G.S., Zaynashev A.T., Zorin A.V., Zorina L.N. *Sintez ratsemicheskikh 2-alkilzameshchennykh efirov etil 3-oksi-3-fenilpropanoata* [Synthesis of racemic 2-alkyl substituted esters ethyl 3-hydroxy-3-phenylpropanoate]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2019, vol.26, no.1, pp.23-28.
10. Nuriev R.I., Blokhina Yu.S., Zaynashev A.T., Zorin A.V., Zorina L.N. *Sintez ratsemicheskikh 2-alkilzameshchennykh efirov etil 3-oksigeksanoata* [Synthesis of racemic 2-alkyl substituted ethyl 3-hydroxyhexanoate]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2021, vol.28, no.1, pp.16-21.

Д. Ф. Султанова (докторант), Л. И. Алиева (д.т.н., проф.), Д. Ш. Мамедов (д.с.-х.н., проф., зав.лаб.)

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В КАЧЕСТВЕ РЕГУЛЯТОРОВ РОСТА РАСТЕНИЙ

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования Азербайджанской Республики,
лаборатория «Синтез и технология биологически активных химических реагентов»
Республика Азербайджан, AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: djamassultanova23@gmail.com

D. F. Sultanova, L. I. Aliyeva, D. Sh. Mammadov

APPLICATION OF DICARBOXYLIC ACIDS DERIVATIVES AS PLANT GROWTH REGULATORS

Y. H. Mamedaliyev's Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education
30, Khojaly ave. 30, AZ1025, Baku, Republic of Azerbaijan; e-mail: djamassultanova23@gmail.com

В качестве стимуляторов и регуляторов роста растений могут быть использованы различные химические соединения. В последнее время усиленное внимание уделяется производным дикарбоновых кислот, которые нашли широкое применение в качестве подобных соединений. В этой работе нами рассмотрены основные представители дикарбоновых кислот и их функционально-замещенные производные, находящие применение в качестве регуляторов роста растений, а также показаны результаты собственных исследований авторов статьи. Отмечается, что щелочные соли, амиды, а также этаноламинные комплексы дикарбоновых кислот ряда C_2-C_5 обладают рострегулируемыми свойствами и могут быть предложены в качестве фитогормонов для практического применения в сельском хозяйстве.

Ключевые слова: гибберелиновая кислота; дикарбоновые кислоты; регуляторы роста растений; стимуляторы роста; фитогормоны

Регуляторы роста растений (РРР) были объектом агрохимических исследований с 1930-х годов и теоретически остаются основным средством повышения эффективности растениеводства. Однако практический прогресс в их открытии и коммерческом применении был намного слабее, чем в случае пестицидов ^{1, 2}.

Агенты, регулирующие рост растений, могут изменять рост и развитие растений несколькими способами. Они могут влиять на метаболизм или транспорт растительных гормонов, или изменять реакцию растений на эти гормоны. Была разработана рациональная система классификации, основанная на способах действия некоторых из этих химических веществ ^{3, 4}.

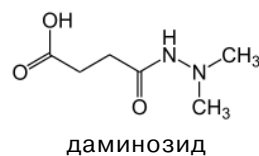
Дата поступления 25.01.24

The use of plant growth regulators has increased significantly and has become a major component in modern agriculture. Various chemical compounds can be used as plant growth stimulants and regulators. Recently, increased attention has been paid to derivatives of dicarboxylic acids, which have found wide use as such compounds. In this work, we examined the main representatives of dicarboxylic acids and their functionally substituted derivatives, which are used as plant growth regulators, and also showed the results of the authors' own research. It is noted that alkaline salts, amides, as well as ethanolamine complexes of dicarboxylic acids of the C_2-C_5 series have growth-regulated properties and can be proposed as phytohormones for practical use in agriculture.

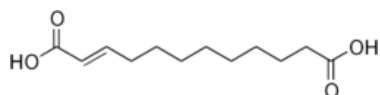
Key words: dicarboxylic acids; gibberellic acid; growth stimulants; phytohormones; plant growth regulators.

В последние годы к стимуляторам роста растений проявляется повышенный интерес. Разработка новых эффективных экологически безопасных регуляторов роста растений и путей их рационального использования становится одной из актуальных задач современной фитохимии.

Одним из представителей регуляторов роста растений является даминозид – 2,2-диметилгидразид янтарной кислоты: ⁵



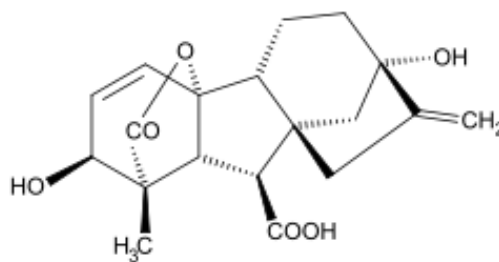
Другим представителем регуляторов роста растений является трауматическая кислота, которая была идентифицирована как промотор деления клеток в поврежденном мезокарпе фасоли и была одной из первых биологически активных молекул, выделенных непосредственно из растительной ткани. Структура этой молекулы была установлена в 1939 г.^{6,7}



додец-2-ендиовая (трауматическая) кислота

Известно, что в современном мире ртуть стала чрезвычайно опасным загрязнителем из-за интенсивной деятельности человека. В настоящее время источниками ртути являются отходы химических производств, а также шахты, продукты сгорания нефти и бытовые отходы. Фитоэкстракция тяжелых металлов из почвы считается одной из наиболее перспективных и экономически эффективных технологий их выделения из окружающей среды. Эффективность этого процесса можно повысить путем внесения различных добавок. Использование добавок при фитоэкстракции позволяет усилить всасывание тяжелых металлов и повысить их концентрацию в различных частях растения. В статье⁸ представлены результаты исследования различных хелатирующих агентов для эффективной фитоэкстракции ртути клевером белым (*Trifolium repens* L.) и кресс-салатом (*Lepidium sativum*). В этой работе использовалась моноэтаноламиновая соль дитиодиуксусной кислоты (МЕДБА). Определена оптимальная концентрация МЕДБА на кресс-салате и клевере ползучем для высокоэффективной фитоэкстракции ртути. Исследования проводились с комплексом экзогенных регуляторов роста (GA/IAA/Fe-EDDHA). Результаты показали, что использование фитогормонов и регуляторов роста растений в сочетании с тиосульфатом приводит к синергическому эффекту, однако, при использовании МЕДБА наблюдался выраженный ингибирующий эффект.

Производные гиббереллина представляют собой семейство тетрациклических дитерпеноидных растительных гормонов, используемых в сельском хозяйстве в качестве регуляторов роста растений⁹. Среди них выделяют производные гиббереллиновой кислоты, в частности, (1 α ,2 β ,3 α ,4 β ,10 β)-2,3,7-тригидрокси-1-метил-8-метилгибб-4-ен-1,10-дикарбоновая кислота.



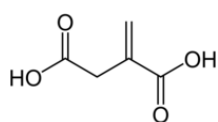
гиббереллиновая кислота

Применение производных дикарбоновых кислот в качестве регуляторов роста растений исследовалось также в работах^{10,11}. Так, в работе¹⁰ представлены результаты синтеза, спектроскопические и биохимические аспекты новой серии комплексов свинца(II) на основе 1,2-диаминонафталина и дикарбоновых кислот ряда C₃–C₆ в безводном бензоле в соотношении 1:2:2. Строение этих соединений выяснено методами микрооценки, ИК, ¹H ЯМР, ¹³C ЯМР, ²⁰⁷Pb ЯМР исследований и рентгеноспектрального анализа. Исследования проводились на пшенице с целью изучения эффективности обработки семян этими синтетическими регуляторами роста растений. Из-за различной методики обработки семян наблюдались различия в длине и весе сеянцев. Было отмечено, что низкая концентрация синтезированных регуляторов увеличивает длину и массу проростков пшеницы.

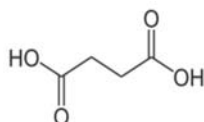
В работе¹² показано, что эфиры некоторых дикарбоновых кислот обладают регулирующей активностью в отношении роста растений. Авторы отмечают, что эти регуляторы можно использовать для различных цветов: гвоздики (*Dianthus caryophyllus* L.), душистого горошка (*Lathyrus odoratus* L.), лилии Тунберга (*Lilium elegans* Thunb.), мальвы древовидной (*Lavatera tripestris* L.) и др. Регулятор роста растений способен существенно снизить содержание эндогенного этилена в растении, не вызывая серьезной фитотоксичности цветка.

В работе¹³ замедляющее рост побегов влияние монометилового эфира итакановой кислоты (IAME) и моноэтилового эфира янтарной кислоты (SAEE) на яблони, груши, черешню и вишню сравнивали с влиянием моно-N,N-диметилгидразида янтарной кислоты (даминозида). IAME и SAEE оказались также эффективными в замедлении роста при применении через 2 недели после цветения, причем замедляющее влияние IAME и SAEE на побеги яблони было больше, чем у даминозида. Снижение роста побегов груш, черешни и вишни, обработанных IAME и SAEE, было почти эквивалентно эффекту, вызванному даминозидом.

Также был обнаружен эффект прорезживания плодов на яблонях в присутствии IAME и SAEE



итаконная кислота



янтарная кислота

Пиридин-2,4-дикарбоновая кислота (PDCA) является структурным аналогом 2-оксоглутарата и, как известно, ингибирует 2-оксоглутар-зависимые диоксигеназы¹⁴. Было исследовано действие этого ингибитора на проростки томата при различных концентрациях, приводящее к укорочению корней и гипокотилей дозозависимым образом. Частичное угнетение роста корней было более резким по сравнению с гипокотильями и объяснялось уменьшением удлинения корней и клеток гипокотыля. Концентрации 100 и 250 мкМ PDCA снижали содержание гидроксипролина в корнях, тогда как при 250 мкМ наблюдалось снижение содержания гидроксипролина и в побегах. Сеянцы, обработанные 100 мкМ PDCA, демонстрировали усиленный рост клеток гипокотыля и семядолей и более высокое содержание гидроксипролина, что приводило к образованию семядолей с большей площадью поверхности. Однако изменений длины гипокотилей не наблюдалось. Кроме того, при высокой концентрации 250 мкМ, характерной для тканей корня с дефектами гликозилирования, наблюдались выпуклые эпидермальные клетки корня. Полученные результаты показывают, что PDCA вызывает плеiotропные эффекты во время роста проростков, в то время, как для лучшего изучения физиологического значения этого аналога 2-оксоглутарата необходимы дальнейшие исследования.

В патентах^{15, 16} показано использование дикарбоновых кислот, имеющих от 2 до 5 атомов углерода, для контроля роста голо- или гемипаразитных растений, а также штамма *Azospirillum brasilense* L4, способных продуцировать дикарбоновую кислоту, обладающую биогербицидной активностью в отношении *Striga* и *Orobanchae*.

Влияние некоторых моноэфиров дикарбоновых кислот на рост, содержание хлорофилла, активность хлорофиллазы (ЕС 3.1.1.14) и общую пероксидазную активность (ЕС 1.11.1.7.) исследовали на отделенных и неповрежденных листьях растений кукурузы (*Zea mays*), выращенных в теплице¹⁸. β -монометиловый эфир итаконной кислоты (МЕИА) в концентрации 1250 ppm не влиял на их рост. Однако применение моноэтилового эфира янтарной (МЕСА) и моноэтилового эфира адипиновой (МЭАДА) кислот (1250 ppm)

приводило к увеличению площади листьев, свежей и сухой массы листьев и стеблей. Эти соединения замедляли деградацию хлорофилла как в оторванных, так и в неповрежденных листьях. Измеряли активность хлорофиллазы в контрольных и обработанных листьях и связывали с содержанием хлорофилла. Замедление старения обработкой моноэфирами привело к увеличению содержания хлорофилла и белка по сравнению с контролем. Однако соотношение активность хлорофиллазы/хлорофилл в обработанных растениях снижалось. Общая активность пероксидазы была выше в стареющих листьях, но все обработки ингибировали повышение активности этого фермента.

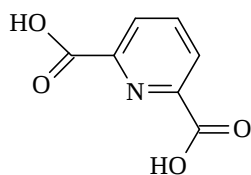
Доступность для растений фосфора (P) в кислых сульфатных почвах низкая из-за фиксации его алюминием (Al) и железом (Fe), что приводит к снижению эффективности использования фосфора и урожайности сельскохозяйственных культур. В настоящее время предполагается, что использование полимерной дикарбоновой кислоты (DCAP), нанесенной на фосфорные удобрения, повысит эффективность использования фосфора и продуктивность растений. Однако влияние DCAP на растворимость фосфора и урожайность батата, выращиваемого на кислых почвах, не было установлено. Поэтому, целью исследования¹⁹ являлась оценка влияния использования фосфорных удобрений, покрытых DCAP, на доступность и усвоение питательных веществ фосфора, а также на урожайность батата. В тепличных условиях использование DCAP значительно улучшило доступность фосфора (~3 мг P/кг), увеличив диаметр и длину клубней на ~0.5 и ~1.0 см соответственно. Кроме того, использование DCAP в сочетании с удобрением, содержащим 75% фосфора, увеличило доступность фосфора на ту же величину, что и при использовании удобрения, содержащего 100% фосфора. Следовательно, использование DCAP позволяет сократить количество химических фосфорных удобрений, вносимых в почву, примерно на 25%.

В работах^{20, 21} сообщается о ранее упомянутой травматической кислоте, являющейся растительным гормоном и по химическому строению относящейся к группе производных жирных кислот.

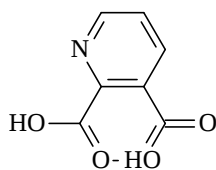
В патенте²² описаны синергетические композиции регулятора роста растений, содержащие агент, индуцирующий этиленовую реакцию или реакцию этиленового типа, и производное малоновой кислоты.

Исследовано влияние производных пиридин- и пиазинкарбоновых кислот на рост, индукцию цветения, содержание ниацина и НАД (никотинамид аденин динуклеотид) в короткодневном растении *Lemna paucicostata*²³. Известно, что пи-

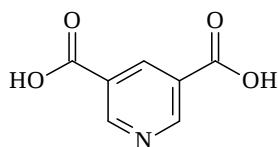
ридинкарбоновая кислота существует в виде нескольких изомеров: 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- и 3,5-пиридиндикарбоновых кислот:



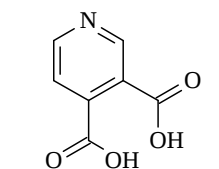
2,6-изомер – дипиколиновая кислота



2,3-изомер



3,5-изомер – диникотиновая кислота



3,4-изомер – цинхомероновая кислота

Среди соединений, способствующих росту растений, наиболее эффективными оказались цинхомероновая кислота и тригонеллин (метил-бетаинникотиновая кислота). Самым сильным ингибитором роста растений среди испытуемых оказалась дипиколиновая кислота. Эти эффекты могут быть связаны с биосинтезом и метаболизмом НАД. Результаты, полученные в этом исследовании, показали, что для стимулирования роста растений необходимы наибольший объем и высокая электроотрицательность заместителей в третьем положении пиридинового кольца.

В патенте ²⁴ предложен метод стимулирования роста растений водными растворами таких насыщенных дикарбоновых кислот, как малоновая, щавелевая, яблочная или янтарная при концентрации в водном растворе 10^{-11} – 10^{-15} моль/л. Преимуществом метода является повышение экономичности

и экологической безопасности за счет снижения количества используемого стимулятора при одновременном повышении его эффективности.

О применении производных дикарбоновых кислот в качестве стимуляторов и регуляторов роста растений также сообщалось в работах ^{25–30}.

В области разработки новых эффективных регуляторов роста растений в Институте Нефтехимических процессов проводятся широкие исследования под руководством академика В.М. Аббасова и сотр. ^{31–33}.

В наших исследованиях ^{34–36} в качестве дикарбоновых кислот были использованы алифатические дикарбоновые кислоты ряда C_2 – C_4 , их различные функционально-замещенные производные, в частности, соли, амиды, а также комплексы с моно-, ди- и триэаноламинами. Полученные соединения были испытаны в качестве ростового вещества для некоторых растений. Исследования проводили на нескольких сельскохозяйственных культурах. Показано, что синтезированные производные янтарной кислоты способствуют росту растений, увеличивая наземную часть кукурузы на 1.9–15.5 %, гороха на 1.9–16.2 %, а также подземную часть гороха на 7.8–36.2 %, кукурузы на 6.8–35.4 %.

Резюмируя результаты представленных исследований, можно заключить, что синтезированные нами комплексы, полученные взаимодействием алкиламинов с производными дикарбоновых кислот, по составу сходны со стимуляторами и удобрениями, внедряемыми в сельском хозяйстве и они обладают ростостимулирующим влиянием на растительные организмы. В этом направлении проводятся широкие исследования, и поиск новых эффективных стимуляторов роста растений на основе этих классов органических соединений создает предпосылки для продолжения исследований в этой области и разработки процессов получения новых фитогормонов.

Литература

1. Lever B.G. Plant growth regulators as a target for chemical industry research // *SHS Acta Horticulturae*-239. – 1989. – Pp.455-464.
2. Mottley J. Classification of plant growth regulating agents according to their modes of action // *Journal of Agronomic Education*. – 1983. – V.12, №1. – Pp.64-66.
3. Velez P., Nelson L., Kloepper J. Agricultural uses of plant biostimulants // *Plant and Soil*. – 2014. – V.383, №1-2. – Pp.3-41.
4. Flors V., Miralles M.C., Varas E., Company P. Effect of analogues of plant growth regulators on in vitro growth of eukaryotic plant pathogens // *Plant Pathology*. – 2004. – V.53, №1. – Pp.58-64.
5. Rose N., Woon E.C., Tumber A., Walport L. The Plant Growth Regulator Daminozide is a Selective Inhibitor of the Human KDM2/7 Histone Demethylases // *J. Med. Chem.* – 2012. – V.55, №14. – Pp.6639-6643.

References

1. Lever B.G. [Plant growth regulators as a target for chemical industry research]. *SHS Acta Horticulturae*-239,1989, pp.455-464.
2. Mottley J. [Classification of plant growth regulating agents according to their modes of action]. *Journal of Agronomic Education*, 1983, vol.12, no.1,pp.64-66.
3. Velez P., Nelson L., Kloepper J. [Agricultural uses of plant biostimulants]. *Plant and Soil*, 2014, vol.383, no.1-2, pp.3-41.
4. Flors V., Miralles M.C., Varas E., Company P. [Effect of analogues of plant growth regulators on in vitro growth of eukaryotic plant pathogens]. *Plant Pathology*, 2004, vol.53, no.1, pp.58-64.
5. Rose N., Woon E.C., Tumber A., Walport L. [The Plant Growth Regulator Daminozide is a Selective Inhibitor of the Human KDM2/7 Histone Demethylases]. *J. Med. Chem.*, 2012, vol.55, no.14, pp.6639-6643.

6. Farmer E. Fatty acid signalling in plants and their associated microorganisms // Chapter in Book Signals and Signal Transduction Pathways in Plants.– 1994.– Pp.187-201.
7. Farmer E. Fatty acid signalling in plants and their associated microorganisms // Plant Molecular Biology.– 1994.– V.26, №5.– Pp.423-437.
8. Makarova A., Nikulina E., Tsiurlikova N., Pishchayeva K. Effect of monoethanolamine salt-containing dicarboxylic acid and plant growth regulators on the absorption and accumulation of mercury // Saudi Journal of Biological Sciences.– 2022.– V.29, №5.– Pp.3448-3455.
9. Caboni P., Laus A., Etoh K., Ntalli N. Structural Elucidation of Relevant Gibberellic Acid Impurities and In Silico Investigation of Their Interaction with Soluble Gibberellin Receptor GID1 // ACS Omega.– 2023.– V.8, №2.– Pp.1957-1966.
10. Chaudhary A., Joshi S.C., Singh R.V. Investigations on New Revolutionary Plant Growth Regulators and Fertility Inhibitors Tetraazamacrocyclic Complexes of Lead(II) // Main Group Metal Chemistry.– 2007.– V.30, №2-3.– Pp.17-24.
11. Martin-Mora D., Ortega A., Perez-Maldonado F., Krell T. The activity of the C₄-dicarboxylic acid chemoreceptor of *Pseudomonas aeruginosa* is controlled by chemoattractants and antagonists // Sci. Rep.– 2018.– V.8, №1.– Pp.2102-2107.
12. Патент США №5228899A. Hydroxamic acid esters and plant growth regulation therewith / Yoshikazu I., Manabe A., Mizutani M. // Опубл. 12.01.1990.
13. Karanov E.N., Georgiyev E.N., Alexieva V.S., Mavrodiev S.I. Derivatives of some aliphatic dicarboxylic acids – their influence on vegetable growth of fruit trees // Acta Horticulturae.– 1989.– V.239.– Pp.243-248.
14. Fragkostefanakis S., Kaloudas D., Kalaitzis P. Pyridine 2,4-Dicarboxylic Acid Suppresses Tomato Seedling Growth // Front. Chem.– 2018.– V.6, №3.– Pp.30-36.
15. Патент №3020241A1 FR. Use of a dicarboxylic acid to combat plant growth holoparasites or hemiparasites / Bally R., Comte G., Bernillon J., Bellvert F. // Опубл. 13.05.2014.
16. Патент №2015166184A1 WO. Use of a dicarboxylic acid to combat plant growth holoparasites or hemiparasites / Prigent-Combaret C., Dupponois R., Wishniewski F., Bertrand C., Miche L. // Опубл. 24.04.2015.
17. Gutierrez-Gamboa G., Guerrero-Mendez M., Araya-Alman M. Sunscreen Based on Dicarboxylic Acid Salts Applications to Blueberries (*Vaccinium corymbosum* L.) Plants: Effects on Water Stress Tolerance and Productivity // Horticulturae.– 2022.– V.8, №2.– Pp.95-99.
18. Todorov D., Alexieva V., Karanov E. Effect of certain dicarboxylic acid monoesters on growth, chlorophyll content, chlorophyllase and peroxidase activities and gas-exchange of young maize plant // Journal of Plant Growth Regulation.– 1992.– V.11.– Pp.233-238.
19. Dang L.V., Hung N., Toan P., Ngoc Ph. Influence of dicarboxylic acid polymer in enhancing the growth and productivity of sweet potato (*Ipomoea batatas* L.) in acidic soil // Peer J.– 2023.– V.2, №11.– Pp.14803-14811.
20. Jablonska-Trypuc A., Pankiewicz W., Czerpak R. Traumatic Acid Reduces Oxidative Stress and Enhances Collagen Biosynthesis in Cultured Human Skin Fibroblasts // Lipids.– 2016.– V.51, №9.– Pp.1021-1035.
6. Farmer E. [Fatty acid signalling in plants and their associated microorganisms]. In Book Signals and Signal Transduction Pathways in Plants, 1994, pp.187-201.
7. Farmer E. [Fatty acid signalling in plants and their associated microorganisms]. *Plant Molecular Biology*, 1994, vol.26, no.5, pp.423-437.
8. Makarova A., Nikulina E., Tsiurlikova N., Pishchayeva K. [Effect of monoethanolamine salt-containing dicarboxylic acid and plant growth regulators on the absorption and accumulation of mercury]. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 2022, vol.29, no.5, pp.3448-3455.
9. Caboni P., Laus A., Etoh K., Ntalli N. [Structural Elucidation of Relevant Gibberellic Acid Impurities and In Silico Investigation of Their Interaction with Soluble Gibberellin Receptor GID1]. *ACS Omega*, 2023, vol.8, no.2, pp.1957-1966.
10. Chaudhary A., Joshi S.C., Singh R.V. [Investigations on New Revolutionary Plant Growth Regulators and Fertility Inhibitors Tetraazamacrocyclic Complexes of Lead(II)]. *Main Group Metal Chemistry*, 2007, vol.30, no.2-3, pp.17-24.
11. Martin-Mora D., Ortega A., Perez-Maldonado F., Krell T. [The activity of the C₄-dicarboxylic acid chemoreceptor of *Pseudomonas aeruginosa* is controlled by chemoattractants and antagonists] *Sci. Rep.*, 2018, vol.8, no.1, pp.2102-2107.
12. Yoshikazu I., Manabe A., Mizutani M. [Hydroxamic acid esters and plant growth regulation therewith]. Patent USA no.5228899A, 1990.
13. Karanov E.N., Georgiyev E.N., Alexieva V.S., Mavrodiev S.I. [Derivatives of some aliphatic dicarboxylic acids – their influence on vegetable growth of fruit trees]. *Acta Horticulturae*, 1989, vol.239, pp.243-248.
14. Fragkostefanakis S., Kaloudas D., Kalaitzis P. [Pyridine 2,4-Dicarboxylic Acid Suppresses Tomato Seedling Growth]. *Front. Chem.*, 2018, vol.6, no.3, pp.30-36.
15. Bally R., Comte G., Bernillon J., Bellvert F. [Use of a dicarboxylic acid to combat plant growth holoparasites or hemiparasites]. Patent FR no.3020241A1, 2014.
16. Prigent-Combaret C., Dupponois R., Wishniewski F., Bertrand C., Miche L. [Use of a dicarboxylic acid to combat plant growth holoparasites or hemiparasites]. Patent WO no.2015166184A1, 2015.
17. Gutierrez-Gamboa G., Guerrero-Mendez M., Araya-Alman M. [Sunscreen Based on Dicarboxylic Acid Salts Applications to Blueberries (*Vaccinium corymbosum* L.) Plants: Effects on Water Stress Tolerance and Productivity]. *Horticulturae*, 2022, vol.8, no.2, pp.95-99.
18. Todorov D., Alexieva V., Karanov E. [Effect of certain dicarboxylic acid monoesters on growth, chlorophyll content, chlorophyllase and peroxidase activities and gas-exchange of young maize plant]. *Journal of Plant Growth Regulation*, 1992, vol.11, pp.233-238.
19. Dang L.V., Hung N., Toan P., Ngoc Ph. [Influence of dicarboxylic acid polymer in enhancing the growth and productivity of sweet potato (*Ipomoea batatas* L.) in acidic soil]. *Peer J.*, 2023, vol.2, no.11, pp.14803-14811.
20. Jablonska-Trypuc A., Pankiewicz W., Czerpak R. [Traumatic Acid Reduces Oxidative Stress and Enhances Collagen Biosynthesis in Cultured Human Skin Fibroblasts]. *Lipids*, 2016, vol.51, no.9, pp.1021-1035.
21. Zimmerman D.C., Courdon C.A. [Identification of Traumatol, a Wound Hormone, as 12-Oxo-trans-10-dodecenoic Acid]. *Plant Physiol.*, 1979, vol.63, no.3, pp.536-541.

21. Zimmerman D.C., Courdon C.A. Identification of Traumatins, a Wound Hormone, as 12-Oxo-trans-10-dodecenoic Acid // *Plant Physiol.*– 1979.– V.63, №3.– Pp.536-541.
22. Патент №0262209B1 EP. Synergistic plant growth regulator compositions / Raymond S., Fritz Ch., Manning D., Wheeler Th., Cooke A. // Оpubл. 05.09.1987.
23. Taguchi H., Kashimoto A., Nishitani H., Shimabayashi Y. The Effects of Pyridine and Pyrazine Carboxylic Acids Derivatives on the Growth of *Lemna paucicostata* 151 // *Agricultural and Biological Chemistry.*– 1988.– V.52, №1.– Pp.85-89.
24. Патент №2267924C1 РФ. Способ стимулирования роста растений / Верещагин А.Л., Кропоткина В.В., Акимова С.С. // Оpubл. 26.03.2004.
25. Патент №2078066C1 РФ. Азотное удобрение с регулятором роста растений / Кузнецова В.В., Щербакова Л.Н., Преображенский В.А., Флакман А.М. // Оpubл. 14.11.1994.
26. Русалимова О.А. Стимуляция прорастания семян смесью натриевых солей моно- и дикарбоновых кислот // *Почва и окружающая среда.*– 2020.– №3.– С.119-123.
27. Чупахина Г.Н., Романчук А.О. Возможный механизм стимулирования ростовых процессов янтарной кислотой // *Теоретические и прикладные аспекты биологии.*– Калининград, 1999.– С.46-51.
28. Патент № 2133092C1 РФ. Стимулятор роста и развития растений // Верещагин А.Л., Кропоткина В.В. / Оpubл. 27.01.2009.
29. Патент №2758599C1 РФ. Способ стимулирования роста и развития семян ярового рапса / Лупова Е.И., Виноградов Д.В., Бышов Н.Д. // Оpubл. 02.12.2021.
30. Змушко А.А., Красинская Т.А. Применение янтарной кислоты в растениеводстве // *Плодоводство.*– 2019.– Т.31, №3.– С.288-292.
31. Abbasov V.M., Mursalov N.I., Rasulov Ch.K., Mammadov J.Sh., Afandiyeva L.M., Mukhtarova G.S., Asadova R.A. Obtaining plant growth regulators on the basis of corn oil acids // *PPOR.*– 2023.– V.24, №4.– Pp.631-638.
32. Abbasov V.M., Allahverdiyev E.I., Gurbanova G.G. Study of the effect of synthesized compounds on the basis of organic acids on plant seeds // *PPOR.*– 2020.– V.21 №1.– Pp.155-167.
33. Abbasov V.M., Ismayilov I.T., Asadova R.A. Study of the effect of organic acids salts on the germination of tomato seeds and the formation of green biomass in seeding // *PPOR.*– 2021.– V.22, №1.– Pp.117-125.
34. Sultanova J.F. Synthesis of amides and salts of oxalic acids and their use as plant growth regulators // *Bulletin of Science and Practice.* – 2024. – V.10, №3.– Pp.51-59.
35. Султанова Дж.Ф. Производные янтарной кислоты и их биологическая активность // *Вестник Башкирского государственного медицинского университета.*– 2024.– №1.– С. 83-90.
36. Mammadov J.Sh., Nabiyeve F.A., Gambarova F.D., Aliyeva G.A., Sultanova J.F., Huseynova I.E., Shakhhtakhtinskaya Z.I. Investigation of stimulatory action of some derivatives of malonic acid on the development of plants // *Proceedings. Natural and technical sciences series.*– 2023.– №1.– Pp.35-42.
22. Raymond S., Fritz Ch., Manning D., Wheeler Th., Cooke A. [Synergistic plant growth regulator compositions]. Patent EP no.0262209B1, 1987.
23. Taguchi H., Kashimoto A., Nishitani H., Shimabayashi Y. [The Effects of Pyridine and Pyrazine Carboxylic Acids Derivatives on the Growth of *Lemna paucicostata* 151]. *Agricultural and Biological Chemistry*, 1988, vol.52, no.1, pp.85-89.
24. Vereshagin A.L., Kropotkina V.V., Akimova S.S. *Sposob stimulirovaniya rosta rasteniy* [Method for stimulating plant growth]. Patent RF no.2267924C1, 2004.
25. Kuznetsova V.V., Sherbakova L.N., Preobrazhenskiy V.A., Flaksman A.M. *Azotnoe udobrenie s regulyatorom rosta rasteniy* [Nitrogen fertilizer with plant growth regulator]. Patent RF no.2078066C1, 1994.
26. Rusalimova O.A. *Stimulyatsiya prorastaniya semyan smesyu natriyevykh solei mono- i dikarbonovykh kislot* [Stimulation of seed germination with a mixture of sodium salts of mono- and dicarboxylic acids]. *Pochva i okruzhayushaya sreda* [Soil and Environment], 2020, no.3, pp.119-123.
27. Chupakhina G.N., Romanchuk A.O. *Vozmozhnyi mekhanizm stimulirovaniya rostovykh protsessov yantarnoy kislotoi* [Possible mechanism for stimulating growth processes with succinic acid]. *Teoreticheskie i prikladnye aspekty biologii* [Theoretical and applied aspects of biology], Kaliningrad, 1999, pp.46-51.
28. Vereshchagin A.L., Kropotkina V.V. *Stimulyator rosta i razvitiya rasteniy* [Plant growth and development stimulator]. Patent RF no.2133092C1, 2009.
29. Lupova E.I., Vonogradov D.V., Byshov N.D. *Sposob stimulirovaniya rosta i razvitiya semyan yarovogo rapsa* [Method for stimulating the growth and development of spring rape seeds]. Patent RF no.2758599C1, 2021.
30. Zmushko A.A., Krasinskaya T.A. *Primenenie yantarnoy kisloty v rastenievodstve* [Application of succinic acid in plant growing]. *Plodovodstvo* [Fruit growing], 2019, vol.31, no.3, pp.288-292 .
31. Abbasov V.M., Mursalov N.I., Rasulov Ch.K., Mammadov J.Sh., Afandiyeva L.M., Mukhtarova G.S., Asadova R.A. [Obtaining plant growth regulators on the basis of corn oil acids]. *PPOR*, 2023, vol. 24, no.4, pp.631-638.
32. Abbasov V.M., Allahverdiyev E.I., Gurbanova G.G. [Study of the effect of synthesized compounds on the basis of organic acids on plant seeds]. *PPOR*, 2020, vol.21, no.1, pp.155-167.
33. Abbasov V.M., Ismayilov I.T., Asadova R.A. [Study of the effect of organic acids salts on the germination of tomato seeds and the formation of green biomass in seeding]. *PPOR*, 2021, vol.22, no.1, pp.117-125.
34. Sultanova J.F. [Synthesis of amides and salts of oxalic acids and their use as plant growth regulators]. *Bulletin of Science and Practice*, 2024, vol.10, no.3, pp.51-59.
35. Sultanova J.F. *Proizvodnyye yantarnoy kisloty i ikh biologicheskaya aktivnost'* [Proizvodnye yantarnoy kisloty i ikh biologicheskaya aktivnost']. *Vestnik Bashkirskogo Gosudarstvennogo Meditsinskogo Universiteta* [Vestnik Bashkirskogo gosudarstvennogo meditsinskogo universiteta], 2024, no.1, pp. 83-90.
36. Mammadov J.Sh., Nabiyeve F.A., Gambarova F.D., Aliyeva G.A., Sultanova J.F., Huseynova I.E., Shakhhtakhtinskaya Z.I. [Investigation of stimulatory action of some derivatives of malonic acid on the development of plants]. *Proceedings. Natural and technical sciences series*, 2023, no.1, pp.35-42.

В. Р. Ахметова (д.х.н., проф., зав.лаб.), И. В. Русаков (асп.), А. М. Абдрахманов (к.ф.-м.н., с.н.с.),
Г. Л. Шарипов (д.х.н., проф., зав.лаб.), У. М. Джемилев (д.х.н., проф.)

ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ С ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРОЙ В УЛЬТРАЗВУКОВОМ КАВИТАЦИОННОМ ПОЛЕ

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
лаборатория гетероатомных соединений
450075, г. Уфа, пр. Октября 141; e-mail: vnirara@mail.ru

V. R. Akhmetova, I. V. Rusakov, A. M. Abdrakhmanov, G. L. Sharipov, U. M. Dzhemilev

HETEROCYCLIZATION OF OLEFINS WITH ELEMENTAL SULFUR IN ULTRASONIC CAVITATION FIELD

Institute of Petrochemistry and Catalysis of the UFRS of the RAS
141, Prospekt Oktyabrya Str., 450075, Ufa, Russia; e-mail: vnirara@mail.ru

Изучено взаимодействие α -алкенов, стирола, метилстирола с элементарной серой (S_8) в ультразвуковом кавитационном поле в режиме воздействия 22 кГц, 30 Вт. Показано, что в условиях ультразвуковой кавитации образуются активные ионорадикалы $^+S^\bullet$ и бирадикалы $^{\bullet}S^\bullet$. Обнаружены новые направления реакции алкенов с S_8 в этих условиях – параллельно процессу сульфуризации протекает гидрирование алкенов. Взаимодействием S_8 с α -олефинами под действием ультразвука получены 4-алкил-1,2,3-тритиолан-5-тионы, 2,5-диалкилтиофены и алканы; со стиролом – 2,4-дифенилтиофен; с метилстиролом – 4-фенилтритион.

Ключевые слова: 4-алкил-1,2,3-тритиолан-5-тионы; гетероциклизация элементарной серы; 2,5-диалкилтиофены; 2,4-дифенилтиофен; кавитация; метилстирол; α -олефины; стирол; ультразвук; 4-фенилтритион.

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания FMRS-2022-0079. Структурные исследования соединений проведены в Центре коллективного пользования «Агидель» при Институте нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Применение серосодержащих гетероциклических соединений, участвующих в химических и биохимических процессах, стимулирует развитие и совершенствование методов их получения. Широкие возможности для разработки новых методов синтеза циклических сульфидов представляют реакции с применением элементарной серы (S_8), которая устойчива при хранении, легко поддается физической и химической активации, а также,

The interaction of α -alkenes, styrene, methylstyrene with elemental sulfur (S_8) in an ultrasonic cavitation field in the exposure mode of 22 kHz, 30 W was studied. It has been shown that under conditions of ultrasonic cavitation, active radical ions $^+S^\bullet$ and biradicals $^{\bullet}S^\bullet$ are formed. New directions for the reaction of alkenes with S_8 under these conditions have been discovered: the hydrogenation of alkenes occurs parallel to the sulfurization process. By reacting S_8 with α -olefins under the influence of ultrasound, 4-alkyl-1,2,3-trithiolan-5-thiones, 2,5-dialkylthiophenes and alkanes were obtained; with styrene – 2,4-diphenylthiophene; with methylstyrene – 4-phenyltrithione.

Key words: 4-alkyl-1,2,3-trithiolan-5-thiones; cavitation; 2,5-dialkylthiophenes; 2,4-diphenylthiophene; heterocyclization of elemental sulfur; methylstyrene; α -olefins; 4-phenyltrithione; styrene; ultrasound.

The work was carried out within the framework of the design part of the state task FMRS-2022-0079. Structural studies of the compounds were carried out at the Agidel Shared Use Center at the Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences.

вследствие внедрения методов обессеривания топлив и газов, является доступным и дешевым сырьем.

Хорошо известно, что S_8 взаимодействует с непредельными и ароматическими соединениями, включая битум и нефтяные остатки^{1–5}, при высокой температуре или в присутствии катализаторов^{5–7}, а в случае вулканизации каучуков – и под давлением⁸. Кроме давления и температуры, из физических способов активации S_8 имеются также сведения о фотохимическом⁹ и микроволновом^{10, 11}

Дата поступления 10.03.24

воздействиях. Сведения об использовании ультразвука в реакциях элементарной серы малочисленны.

Учитывая, что под действием ультразвукового облучения большинство химических реакций ускоряется¹², мы попытались использовать этот прием для активирования взаимодействия S_8 с олефинами, с целью разработки перспективных методов синтеза практически значимых циклических сульфидов.

Материалы и методы исследования

Органические растворители очищали, обезвоживали и перегоняли согласно методикам, приведенным в¹⁴. Исходные олефины использовали с чистотой не менее 98%: децен-1 (**1a**), додецен-1 (**1b**), тетрадецен-1 (**1c**) производства ПАО Нижнекамскнефтехим приобретены в фирме ПрофХимТранс (Казань, Россия), стирол (**2**) и метилстирол (**3**) в НПО Химпрогресс (Уфа, Россия).

Анализ проводили методом ГЖХ на хроматографе «Chrom-5» с пламенно-ионизационным детектором, неподвижная фаза «SE-30» (5%) на носителе Chromaton N-AW-HMDS (насадочная стальная колонка 2400×3 мм, программирование температуры 50–270 °С, 8 °С/мин, газ-носитель – гелий). Спектры ЯМР 1H соединений **4–6** зарегистрированы на спектрометрах «Bruker AM-300» (300 МГц) и «Tesla BS-487» (100 МГц), ЯМР ^{13}C – на спектрометре «Jeol FX 90Q» (22.50 МГц), внутренний стандарт ТМС, растворитель $CDCl_3$. ИК-спектры соединений сняты на спектрофотометре «Specord 75 IR» в виде суспензии в вазелиновом масле. Хромато-масс-спектральный анализ соединений **7–21** проводили на приборе «Finigan», модель 4021 (стеклянная капиллярная колонка 50000–0.25 мм, неподвижная фаза HP-5, газ-носитель – гелий, программирование температуры от 50 до 300 °С со скоростью 5 °С/мин, температура испарителя 280 °С, температура источников ионов 250 °С, 70эВ). Элементный анализ образцов определяли на элементном анализаторе фирмы Karlo Erba, модель №1106. ТСХ проводили на пластинах марки «Silufol W-254». В качестве проявителя использовали пары I_2 . Хроматографическое разделение соединений осуществляли на носителе SiO_2 , полученном измельчением силикагеля марки КСКГ, при градиентном элюировании гексан–этилацетат. Спектры ЭПР пластичной серы, полученной при термолизе и ультразвуке, записаны на ЭПР-спектрометре SPINSCAN X с рабочей частотой 9.42 ГГц при комнатной температуре. В качестве стандарта использовали 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил (ДФПГ).

Реакции при воздействии ультразвуковых колебаний проводили в герметичном реакторе,

снабженном термопарой и обратным холодильником с возможностью продувки реактора инертным газом и улавливания сероводорода. Ультразвуковые колебания в реакционную смесь вводили с помощью волновода магнитострикционного излучателя, питаемого от ультразвукового генератора УЗНД-2Т.

Сульфуризация алкенов (общая методика А).

В реактор с термопарой загружали 1 моль исходного алкена, 3 моля мелкозернистой элементарной серы. После механического перемешивания смесь подвергали ультразвуковой кавитации, при которой происходит пульсация и схлопывание движущихся кавитационных пузырьков. Процесс проводили при частоте 21.5–22 кГц, температуре ~150–180 °С в течение 3 ч. Затем реакционную массу охлаждали, центрифугировали и отфильтровывали непрореагировавшую серу. Фильтрат хроматографировали на SiO_2 .

Общая методика Б.

В реактор загружали 3 моля S_8 и подвергали ультразвуковой кавитации, затем добавляли 1 моль исходного алкена. Процесс проводили при частоте 21.5–22 кГц, температуре ~150–180 °С в течение 3 ч. Затем реакционную массу охлаждали, центрифугировали, непрореагировавшую серу отфильтровывали. Фильтрат хроматографировали на SiO_2 .

2,5-дидодецилтиофан 4с, выход 32%. Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.): 0.85 т (CH_3 , 6H, $J=6$ Гц), 1.20–1.34 и 1.47–1.52 м (16H, CH_2); 2.72 м (4H, CH_2-C_{Ar}); 5.93 (2H $_{Ar}$). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 143.2 ($S-C_{Ar}$); 125.97 (C_{Ar}); 31.9 (CH_2-C_{Ar}), 31.1, 30.0, 29.56, 27.77, 22.68 (CH_2), 14.1 (CH_3). Найдено, %: С 78.7; Н 12.1; S 9.2 $C_{24}H_{44}S$, M_b 364.672. Вычислено, %: С 78.88; Н 12.07; S 8.78.

4-додецил, 1,2,3-тритиолан-5-тион 5с, выход 20%. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 535–600 ($C-S$), 1205 ($C=S$), 2910–2950 (CH), 1570 и 3000–3055 (Ar). Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.): 0.88 т (CH_3 , 6H, $J=6$ Гц), 1.26–1.34 м, 1.46, 1.63 м (16H, CH_2); 1.95 и 2.12 м (4H, CH_2-C_{het}); 4.36 м (1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 236.0 ($S=C$); 66.7 (CH_{het}); 35.6 (CH_2-C_{het}), 31.9, 29.8, 29.6, 29.4, 28.4, 26.1, 22.7 (CH_2), 14.5 (CH_3). Найдено, %: С 48.7; Н 7.5; S 43.8 $C_{12}H_{22}S_4$, M_b 294.567. Вычислено, %: С 48.98; Н 7.48; S 43.54.

2,4-дифенилтиофен 13, выход 52%. Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.): 7.21 и 7.50 (2H, CH_{het}); 7.25–7.84 (10H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.) 141.6, 135.97, 134.4, 133.2, 129.0, 128.9, 127.8, 127.6, 127.3, 125.9, 122.4. Масс-спектр, m/z (I_{omv} , %): 236 (100) $[M]^+$, 202 (28) $[M-HSH]^+$, 191 (22) $[M-SCH]^+$, 134 (13) $[C_8H_6S]^+$, 102 (8) $[C_8H_6]^+$, 89 (76) $[C_7H_5]^+$, 77 (10) $[C_6H_5]^+$. Найдено, %: С 81.1; Н 5.1; S 13.8 $C_{16}H_{12}S$, M_b 236.332. Вычислено, %: С 81.36; Н 5.08; S 13.56.

4-фенилдитиолан-тион 18, выход ~50%. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 540-600 (C–S), 1200 (C=S), 2900-2950 (CH), 1590 и 3000–3050 (Ar). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д. CDCl_3): 7.26-7.44 (5H, CH_{Ar}), 8.25 (1H, CH_{het}). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 126.3, 128.9, 131.3, 131.74, 149.4, 153.2, 214.5. Найдено, %: C 51.23, H 2.85; S 45.92. $\text{C}_9\text{H}_6\text{S}_3$, $M_{\text{в}}$ 210.34. Вычислено, %: C 51.43; H 2.86; S 45.71.

Спектры ЯМР соединений 2,5-диоктилтиофана (**4a**), 2,5-дидецилтиофана (**4b**) и 4-октил, 1,2,3-тритиолан-5-тиона (**5a**), 4-децила, 1,2,3-тритиолан-5-тиона (**5b**) идентичны спектрам соединений **4c** и **5c** и отличаются лишь интенсивностью сигналов, относящихся к CH_2 группам в алифатической цепи.

Спектры известных соединений **6a-c**, **7–12**, **14–17**, **21** согласуются с описанными в ^{13, 14}.

Результаты и их обсуждение

Ультразвуковое воздействие с рабочей частотой 22 кГц и акустической мощностью 5 Вт/см² на расплав ромбической S_8 чистотой 99.9% при 100–120 °С, вызывает разогрев (160–200 °С) и образование пластичной серы черного цвета. Кинетические ультразвуковые волны создают в системе мелкие пузырьки стабильного резонансного размера и быстро разрушаются, производя микроперемешивание. При схлопывании пузырьков образуются ударные волны, вызывающие высокие локальные температуру и давление. В результате ультразвуковой кавитации цикл S_8 разрушается с образованием активных ион-радикальных фрагментов. Методом ЭПР-спектроскопии изучено относительное количество парамагнитных центров, накопившихся при ультразвуковом облучении (160–170 °С, 20 мин) и при термолизе S_8 ($t = 160$ °С, 20 мин). Установлено, что при ультразвуковом воздействии количество бирадикалов $\cdot\text{S}^\bullet$ ($g = 2.0046$) в 18 раз больше, чем при термолизе ($g = 2.0046$) (рис. 1). Так, ширина синглетной линии при термолизе составляет 3.27 Гс, а при ультразвуке – 5.68 Гс. Следует отметить, что концентрация бирадикалов в пластичной сере сохраняется в течение более шести месяцев. В то же время нами обнаружена и изучена сонолюминесценция (СЛ) расплава серы, активированной ультразвуком с интенсивностью свечения при 170 °С. При 180 °С образуется полимерная сера, что ведет к прекращению кавитации и прекращению СЛ. Спектр сонолюминесценции, полученный с разрешением 10 нм при 130–150 °С содержит одну полосу с $\lambda_{\text{max}} = 560$ нм, эммитором которой является ион S^{+15} , являясь, по сути, ион-радикалом $^+\text{S}^\bullet$.

Для реализации химических процессов в установленном режиме активации S_8 в реакцию

были вовлечены длинноцепные и ароматические алкены (нелетучие жидкости) – децен-1 (**1a**), додецен-1 (**1b**), тетрадецен-1 (**1c**), стирол (**2**), метилстирол (**3**).

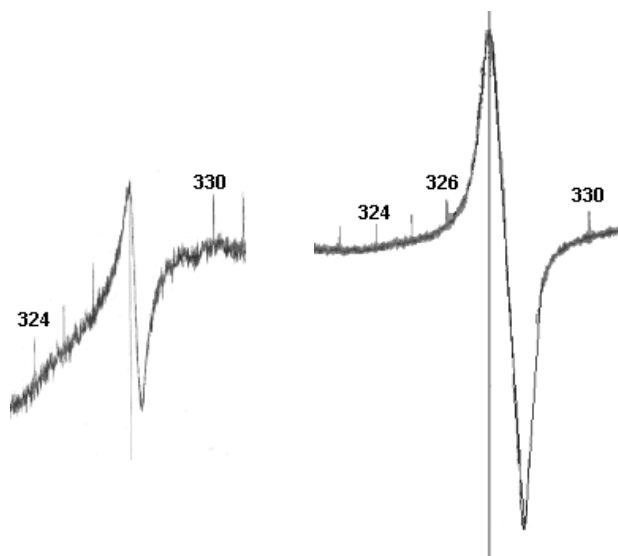


Рис. 1. ЭПР спектры элементной серы: а – при термолизе; б – под действием ультразвука

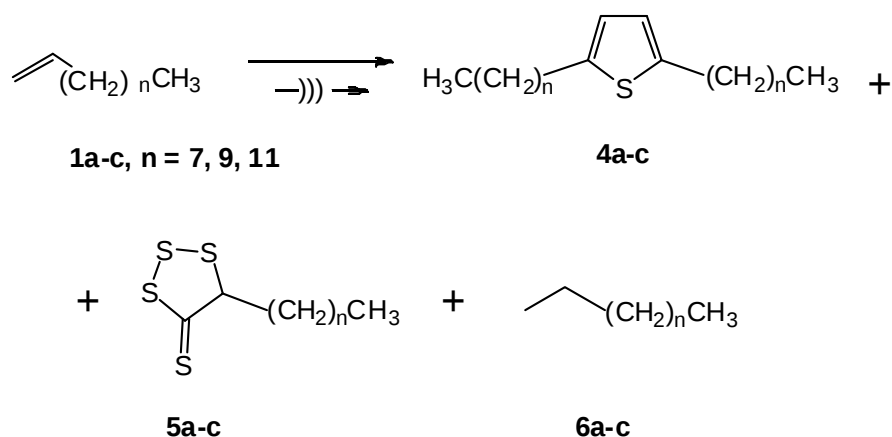
Экспериментами на примере тетрадецена (**1c**) определено, что высокая конверсия в процессе сульфуризации осуществляется при трехмольном избытке S_8 и продолжительности воздействия 3–4 ч (метод А). Кроме того, реакцию алкена **1c** с орторомбической S_8 в кавитационном поле необходимо осуществлять без растворителей, т.к. последние вступают во взаимодействие с S_8 с образованием смеси серосодержащих продуктов.

Сульфуризация алифатических алкенов **1a-c** в отсутствие растворителей протекает с неполной конверсией и сопровождается параллельным процессом гидрирования. В результате процесса из α -олефинов **1a-c** получены 2,5-диалкил тиофены **4a-c** (30–40 %), циклические полисульфиды – 4-алкил-1,2,3-тритиолан-5-тионы **5a-c** (20–30 %) и алканы **6a-c** (30–40 %), (схема 1).

Соединения **4**, **5(a-c)** выделены колоночной хроматографией на SiO_2 градиентным элюированием системой гексан–этилацетат.

Процесс гидрирования, очевидно, обусловлен образованием *in situ* H_2S как восстановителя, образующегося при формировании фуранового цикла.

Следует добавить, что в условиях реакции, по данным хромато-масс-спектрометрии, образуются в небольшом количестве (5–10 %) 2,5-диалкилтиофены **7–12** брутто-формулы $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{S}$ (данные ГХМС), вероятно, вследствие дегидрирования образовавшегося тетрадекана **6c** под действием бирадикалов $\cdot\text{S}^\bullet$ в разных положениях углеводородной цепи с последующей их сульфуризацией (схема 2).



$n = 7$ (**1a**, **4a**, **5a**, **6a**); 9 (**1b**, **4b**, **5b**, **6b**); 11 (**1c**, **4c**, **5c**, **6c**)

Схема 1

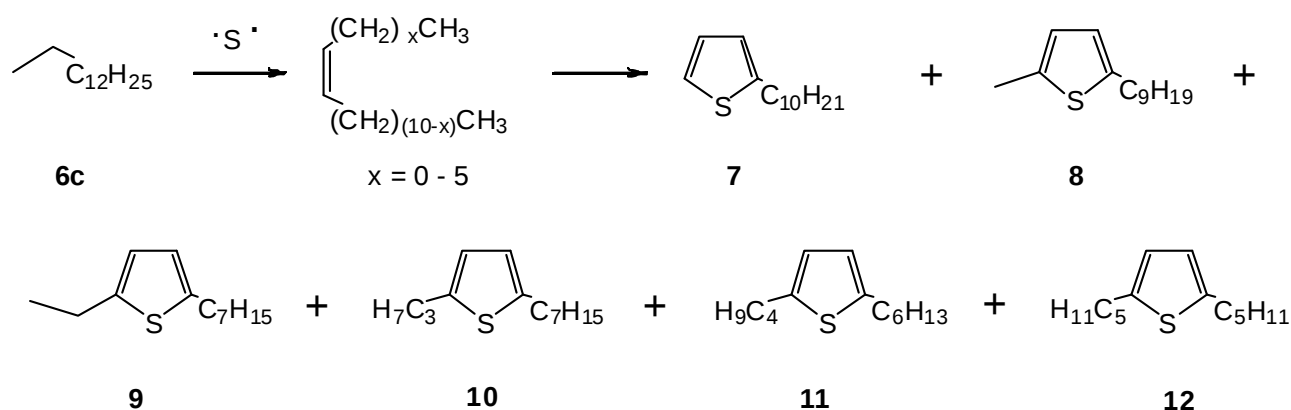


Схема 2

Как видно, воздействие S_8 на алифатические моноалкены в ультразвуковом кавитационном поле приводит к «каскадному» образованию смеси 2,5-дизамещенных тиофенов, циклических полисульфидов и алканов. Образующиеся смеси серосодержащих соединений отделены от алканов колоночной хроматографией.

Реакция тетрадецена **1c** с S_8 , предварительно активированной воздействием ультразвуковых волн (метод Б) является более селективной. В этом случае не происходит образование смеси 2-децил-(**7**) и 2,5-диалкилтиофенов **8–12**.

Реакция стирола **2** и α -метилстирола **3** с S_8 по методу Б идет селективно по пути сульфуризации. Причем для стирола нами обнаружено преимущественное образование 2,4-дифенилтиофена **13** наряду с 2,5-дифенилтиофеном **14** (15%), бензотиофаном **15** (15%), 5-этилбензотиофан[3,3]-бензотиофаном **16** (11%). Продукт гидрирования этилбензол **17** зафиксирован в небольшом количестве (7%). Следует отметить, что образование 2,5-дифенилтиофена **14** типично в термических

или каталитических реакциях стирола с S_8 с выходом не более 30% ^{10–12}. А известные способы получения 2,4-дифенилтиофена многостадийны или базируются на использовании менее доступных реагентов ¹⁶.

Таким образом, ультразвуковая сульфуризация стирола с S_8 позволяет в одну стадию получать 2,4-дифенилтиофен **13** с выходом более 50%. Отметим, что метилстирол **4** при сульфуризации в разработанных условиях не образует соединения тиофенового ряда (схема 4). Процесс гидрирования как и для стирола проходит незначительно и приводит к кумолу **21** с выходом ~10%. В итоге с учетом образовавшихся продуктов **18–20** можно предположить, что первоначально ион радикал $^+\text{S}^\bullet$ атакует метильную группу с образованием тиола **19** и далее последовательно через 4-фенил-1,2-дитиол **20** образуется 4-фенилдитиол-3-тион **18** с выходом до 50%. Согласно данным ГЖХ и ГХ-МС конверсия метилстирола составила 65%.

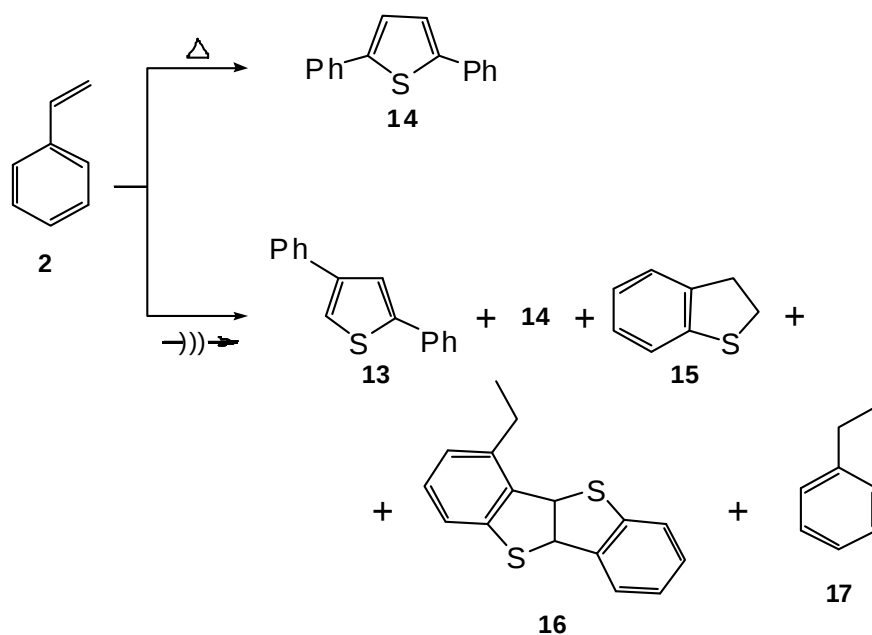


Схема 3

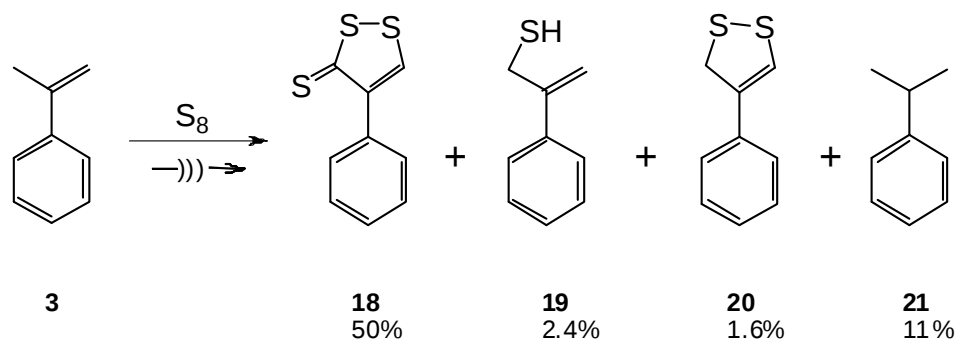


Схема 4

Таким образом, при 160–170 °С в интервале частот 21–22 кГц с мощностью ультразвукового диспергатора 30 Вт, очевидно, происходит быстрое образование радикальных частиц $\cdot S^+$, $\cdot S^-$, которые, рекомбинируясь, приводят к смеси ион-радикальных осколков $\cdot S_n^+$ ($n = 1-3$), что также косвенно подтверждается наличием в продуктах ре-

акции моно-, ди-, триаддуктов серы с алкенами – тиолов, или тиофеновых ядер, 1,2-дитиолановых и 3-тион-1,2-тиолановых циклов. Причем в формировании тиофеновых циклов, исходя из S_8 и терминальных алкенов (α -олефины, стирол), участвуют две молекулы исходного алкена.

Литература

1. Mayer B. Elemental sulfur, Chemistry and Physics. – N.Y.: Interscience Publ., 1965. – 390 p.
2. Гуреев А.А., Быстров Н.В. Дорожные битумы – вчера, сегодня, завтра // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2013. – №5. – С.3-6.
3. Шилов К.И., Арашкевич О.П., Евдокимова Н.Г., Жирнов Б.С., Кортянович К.В. Влияние элементарной и модифицированной серы на процесс получения битумного вяжущего для дорожного строительства // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2003. – №10. – С.65-70.

References

1. Mayer B. [Elemental sulfur, Chemistry and Physics]. N.Y., Interscience Publ., 1965, 390 p.
2. Gureev A.A., Bystrov N.V. *Dorozhnyye bitумы – vchera, segodnya, zavtra* [Road bitumen - yesterday, today, tomorrow]. *Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tekhnicheskiye dostizheniya i peredovoy opyt* [Oil refining and petrochemistry. Scientific and technical achievements and best practices], 2013, no.5, pp.3-6.
3. Shilov K.I., Arashkevich O.P., Evdokimova N.G., Zhirnov B.S., Kortyanovich K.V. *Vliyaniye elementarnoy i modifitsirovannoy sery na protsess polucheniya bitumnogo vyazhushchego dlya dorozhnogo stroitel'stva* [The influence of elemental and modified sulfur on the process of obtaining bitumen binder for road construction]. *Neftepererabotka i neftekhimiya*.

4. Сайдахмедов Э.Э., Сайдахмедов И.М. Серобитумные вяжущие: состояние и перспективы использования // *Academy*. – 2023. – №2(75). – С.8-9.
5. Сергеев В.А., Неделькин В. И., Сизой В. Ф. и др. Исследование строения полифениленсульфидов, полученных электрофильным замещением // *Доклады АН СССР*. – 1984. – Т.277, №4. – С.913-916.
6. Неделькин В. И., Зачернюк Б. А., Андрианова О. Б., Соловьева Е.Н., Зачернюк А.Б., Чернова Н.С. Олигофениленсульфиды с концевыми тиольными группами // *Бутлеровские сообщения*. – 2013. – Т.35, №7. – С.163-166.
7. Джемилев У.М., Кунакова Р.В., Байбулатова Н.З., Толстиков Г.А. Новая реакция элементарной серы с бутадиеном, протекающая под действием палладиевых комплексных катализаторов // *Доклады АН СССР*. – 1986. – Т.286, №3. – С.343-347.
8. Jasson M.J. *Organosulfur Chemistry*. – N.Y.-I.-S.: John Willey and sons, 1967. – 409 p.
9. Anderson J.R., Chang Y.-F., Pratt K.C., Foger K. Reaction of methane and sulfur: Oxidative coupling and carbon disulfide formation // *React. Kinet. And Catal. Lett.* – 1993. – V.49, №2. – Pp.261-269.
10. Gusarova N.K., Chernysheva N.A., Yas'ko S.V., Korchevin N.A., Dolgushin G.V., Trofimov B.A. Effect of Microwave Irradiation on the Reaction of Elemental Sulfur with Phenylacetylene // *Doklady Chemistry*. – 2004. – V.399, №4-6. – Pp.240-241.
11. Ясько С.В., Корчевин Н.А., Гусарова Н.К., Казанцева Т.Н., Чернышева Н.А., Клыба Л.В., Трофимов Б.А. Синтез дифенилтиофенов из элементарной серы и стирола при микроволновом воздействии // *ХТС*. – 2006. – Т.42, №11. – С.1728-1729.
12. Киореску А. В. воздействие периодического ультразвукового облучения на окисление серы смешанной культурой ацидофильных хемолитотрофных микроорганизмов // *Горный информационно-аналитический бюллетень (ГИАБ)*. – 2020. – №12. – С.25-32.
13. Гордон А. Форд Р. *Спутник химика*. – М.: Мир, 1976. – 437 с.
14. Преч Э., Бюльман Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. – М.: Мир, 2006. – 439 с.
15. Абдрахманов А. М., Шарипов Г.Л., Русаков И.В., Ахметова В. Р., Булгаков Р. Г. Сонолюминесценция расплава элементарной серы // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2007. – Т.85, №7-8. – С.495-497.
16. Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. Т.9. – М.: Высшая школа, 1972. – 637 с.
4. Saydakhmedov E.E., Saydakhmedov I.M. *Serovyazhushchiye vyazhushchiye: sostoyaniye i perspektivy ispol'zovaniya* [Sulfur-binding binders: status and prospects for use]. *Academy*, 2023, no.2(75), pp.8-9.
5. Sergeev V.A., Nedelkin V.I., Sizoy V.F. et al. *Issledovaniye stroyeniya polifenilensul'fidov, poluchennykh elektrofil'nyim zameshcheniyem* [Study of the structure of polyphenylene sulfides obtained by electrophilic substitution]. *Doklady AN SSSR* [Reports of the USSR Academy of Sciences], 1984, vol.277, no.4, pp.913-916.
6. Nedelkin V.I., Zachernyuk B.A., Andrianova O.B., Solovyova E.N., Zachernyuk A.B., Chernova N.S. *Oligofenilensul'fidy s kontsevyimi tiol'nyimi gruppami* [Oligophenylene sulfides with terminal thiol groups]. *Butlerovskiy soobshcheniya* [Butlerov communications], 2013, vol.35, no.7, pp.163-166.
7. Dzhemilev U.M., Kunakova R.V., Baybulatova N.Z., Tolstikov G.A. *Novaya reaktsiya elementnoy sery s butadienom, protekayushchaya pod deystviyem palladiyevykh kompleksnykh katalizatorov* [A new reaction of elemental sulfur with butadiene under the influence of palladium complex catalysts]. *Doklady AN SSSR* [Reports of the USSR Academy of Sciences], 1986, vol.286, no.3, pp.343-347.
8. Jasson M. J. [Organosulfur Chemistry]. N.Y.-I.-S., John Willey and sons, 1967, 409 p.
9. Anderson J. R., Chang Y.-F., Pratt K.C., Foger K. [Reaction of methane and sulfur: Oxidative coupling and carbon disulfide formation]. *React. Kinet. And Catal. Lett.*, 1993, vol.49, no.2, pp.261-269.
10. Gusarova N. K., Chernysheva N. A., Yas'ko S. V., Korchevin N. A., Dolgushin G. V., Trofimov B. A. [Effect of Microwave Irradiation on the Reaction of Elemental Sulfur with Phenylacetylene]. *Doklady Chemistry*, 2004, vol.399, no.4-6, pp.240-241.
11. Yas'ko S.V., Korchevin N.A., Gusarova N.K., Kazantseva T.I., Chernysheva N.A., Klyba L.V., Trofimov B.A. [Microwave induced synthesis of diphenylthiophenes from elemental sulfur and styrene]. *Chemistry of heterocyclic compounds*, 2006, vol.42, no.11, pp.1486-1487.
12. Kioresku A. V. *Vozdeystviye periodicheskogo ul'trazvukovogo oblucheniya na okisleniye sery smeshannoy kul'turoy atsidofil'nykh khemolitotrofnnykh mikroorganizmov* [Effect of periodic ultrasonic irradiation on sulfur oxidation by a mixed culture of acidophilic chemolithotrophic microorganisms]. *Gornyi informatsionno-analiticheskiy byulleten* [Mining Information and Analytical Bulletin], 2020, no.12, pp.25-32.
13. Gordon A. Ford R. *Sputnik khimika* [Chemist's Companion]. Moscow, Mir Publ., 1976, 437 p.
14. Prech E., Buhlmann F., Affolter K. *Opredeleniye stroyeniya organicheskikh soyedineniy* [Determination of the structure of organic compounds]. Moscow, Mir Publ., 2006, 439 p.
15. Abdrakhmanov A.M., Sharipov G.L., Rusakov I.V., Akhmetova V.R., Bulgakov R.G. [Sonoluminescence of elementary sulfur melt]. *JETP Letters*, 2007, vol.85, no.8, pp.410-411.
16. *Khimiya seraorganicheskikh soyedineniy, sodержashchikh-sya v neftyakh i nefteproduktakh. T.9* [Chemistry of organosulfur compounds contained in oils and petroleum products. V.9]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1972, 637 p.

В. А. Мошарева (асп.), В. Н. Казин (д.х.н., проф.)

ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АДРЕНАЛИНА

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

V. A. Moshareva, V. N. Kazin

INFLUENCE OF A CONSTANT MAGNETIC FIELD ON OXIDATIVE TRANSFORMATIONS OF ADRENALINE

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

Представлены экспериментальные данные и кинетический анализ влияния постоянного магнитного поля на окисление адреналина. Анализ обнаруженных закономерностей свидетельствует о ведущей роли супероксидного радикала. Магнитное поле увеличивает константу скорости диспропорционирования супероксидных радикалов, уменьшая их концентрацию, и понижает скорость окисления. Установлено, что введение супероксиддисмутазы и увеличение ее количества уменьшает скорость распада адреналина при его окислении. Воздействие магнитного поля в присутствии супероксиддисмутазы приводит к еще большему падению скорости.

Ключевые слова: адреналин; кинетика авто- и инициированного окисления; супероксиддисмутаза; эффект магнитного поля.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Ярославской области №4-нп/2023.

Образовавшись в организме, свободные радикалы вступают во взаимодействие со структурами клетки, приводя к поражению мембран клеток и содействуя развитию патологического процесса при многих заболеваниях¹⁻⁵. Защита клеток от активных форм кислорода осуществляется сбалансированной работой ферментов-антиоксидантов, в частности, супероксиддисмутазы (СОД). Магнитное поле (МП) может вызывать изменения в работе антиоксидантной системы и, как следствие, приводить к росту интенсивности окислительных процессов⁶⁻⁸.

Реакция автоокисления адреналина рассматривается как модельный процесс для выявления

Experimental data and kinetic analysis of the effect of a constant magnetic field on the oxidation of adrenaline are presented. Analysis of the discovered patterns indicates the leading role of the superoxide radical. The magnetic field increases the rate constant of disproportionation of superoxide radicals, reducing their concentration, and reduces the oxidation rate. It has been established that the introduction of superoxide dismutase and an increase in its amount reduces the rate of consumption of adrenaline during its oxidation. Exposure to a magnetic field in the presence of superoxide dismutase results in an even greater reduction in rate.

Key words: adrenaline; auto- and initiated oxidation kinetics; magnetic field effect; superoxide dismutase.

The work was completed with financial supported by a grant from the Yaroslavl region No.4-np/2023.

антиоксидантных свойств различных ферментов (например, СОД), ингибирующих накопление активных форм кислорода⁹⁻¹⁴.

Цель настоящей работы – установить роль магнитного эффекта в ключевых стадиях окислительных превращений адреналина как без ингибитора (СОД), так и в его присутствии.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования служил эпинефрин гидрохлорид (адреналин, Sigma E4642), растворы которого готовили непосредственно перед проведением эксперимента.

Кинетика процесса окисления адреналина изучалась при T=310 К в карбонатном буфере

Дата поступления 26.12.23

(рН = 10.40–10.80). Конструкция установки подробно описана в ¹⁵. Реакцию проводили в атмосфере воздуха или с продувкой газом (кислород) при атмосферном давлении.

В ходе эксперимента из реактора отбирали пробы, добавляли в них раствор соляной кислоты до достижения величины рН=4.65 и записывали спектры поглощения на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 35 (USA) в диапазоне длин волн 190–400 нм.

Реактор на протяжении всего кинетического эксперимента помещался между полюсами магнитной установки. Индукция постоянного магнитного поля изменялась в диапазоне В = 75–125 мТл.

При проведении ингибированного окисления адреналина расчетный объем раствора супероксиддисмутазы (СОД) вносили в реактор одновременно с добавлением буферного раствора. Навеска супероксиддисмутазы из бычьих эритроцитов (активность – 3000 ед. активности/мг) растворялась в дистиллированной воде для установления необходимой активности в диапазоне 30–90 ед. активности/мг.

Результаты и их обсуждение

Известно, что автоокисление адреналина протекает с высокой скоростью только в щелочной среде ^{9, 13, 16–18}. С увеличением рН в интервале 10.4–10.8 скорость расходования адреналина возрастает в 2–3–раза (табл. 1).

Таблица 1

Скорости окисления (W) адреналина при различных значениях рН в отсутствие и присутствии МП

(310 К, карбонатный буфер, [Adr]0 = 68 мкМ, воздух)

Значение рН	10.40	10.50	10.60	10.70	10.80
$W \cdot 10^3$, моль/л·с (В = 0 мТл)	3.8	5.4	7.2	9.9	11.3
$W \cdot 10^3$, моль/л·с (В = 90 мТл)	2.8	3.8	4.7	6.1	7.2

* W определяли по расходу адреналина за период 300 с

В ходе реакции происходит генерация активных форм кислорода, инициирующих автоокисление. Донорами электронов являются анионы, образующиеся в результате процессов депротонизации адреналина и продуктов его превращения на разных стадиях. Растворенный кислород, принимая электрон, восстанавливается в супероксид-радикал ($O_2^{\cdot-}$), а анионы окисляются в соответствующие радикалы. При увеличении значения рН раствора растут концентрация анионов и скорость образования супероксидного радикала, инициирующего дальнейшее автоокисление. В посто-

янном магнитном поле (табл. 1, индукция МП: В = 90 мТл) скорость расходования адреналина падает в среднем на 25–30 %.

Показано (табл. 2), что с увеличением индукции МП скорость автоокисления адреналина уменьшается.

Таблица 2

Влияние индукции МП на скорость расходования адреналина (310 К, карбонатный буфер, рН=10.60, [Adr]0 = 68 мкМ, воздух)

В, мТл	0	50	75	90	125
$W \cdot 10^3$, моль/л·с	6.5	5.4	4.9	4.7	3.2

Анализ обнаруженных закономерностей свидетельствует о ведущей роли концентрации супероксидного радикала $O_2^{\cdot-}$ при окислении адреналина. Магнитное поле увеличивает константу скорости диспропорционирования супероксидных радикалов, уменьшая их концентрацию.

СОД, перехватывая $O_2^{\cdot-}$, катализирует превращение высокореакционного супероксида в относительно менее активный пероксид водорода и молекулярный кислород, что также снижает скорость окисления. Введение фермента при постоянном значении рН и увеличение его количества уменьшает скорость расходования адреналина при его окислении (табл. 3).

Таблица 3

Влияние активности СОД на скорость окисления адреналина в отсутствие и при воздействии МП (310 К, карбонатный буфер, рН = 10.60, [Adr]0 = 68 мкМ, воздух)

[СОД], ед. акт/мг	0	30	60	90
$W \cdot 10^3$, моль/л·с (В = 0 мТл)	6.5	5.0	2.8	1.5
$W \cdot 10^3$, моль/л·с (В = 90 мТл)	4.7	3.9	2.3	1.2

Воздействие МП в присутствии СОД (табл. 3) приводит к еще большему падению скорости (синергизм). Оценивая полученные результаты можно констатировать, что вклад супероксиддисмутазы в торможение реакции окисления адреналина превышает влияние постоянного магнитного поля.

Отмечено, что при проведении реакции в токе кислорода при постоянном рН скорость окисления возрастает примерно в 2 раза. Полученный результат связан с изменением концентрации образующегося супероксидрадикала $O_2^{\cdot-}$. С увеличением коцентрации молекулярного кислорода растет вероятность образования активной формы кислорода. Вовлечение дополнительного кислорода и его активных форм положительно сказывается на начальной стадии процесса окисления, приводя к увеличению скорости иници-

рования хиноидного процесса. Этому соответствует рост скорости реакции автоокисления адреналина (табл. 4).

Таблица 4
**Значения скоростей расходования
адреналина в токе кислорода и в воздухе
в присутствии СОД и воздействии
магнитного поля**
(310 К, карбонатный буфер, pH = 10.60, [Adr] = 68 мкМ)

Газовая среда	Кислород	Воздух
$W \cdot 10^3$, моль/л·с ($B = 0$ мТл)	11.7	6.5
$W \cdot 10^3$, моль/л·с ($B = 90$ мТл)	10.3	4.7
$W \cdot 10^3$, моль/л·с ($B = 0$ мТл; [СОД] = 60 ед. акт/мг)	8.1	2.8

Воздействие магнитного поля увеличивает константу скорости диспропорционирования супероксидных радикалов, уменьшает их концентрацию, что приводит к падению скорости окисления адреналина как в воздухе (на 27%), так и токе кислорода (на 12%).

Полученные данные подтверждают, что реакция идет именно по хиноидному пути и адреналин является донором электронов. При окислении по данному пути растворенный в среде инкубации кислород поглощает электроны, высвобождающиеся в процессе внутримолекулярных перестроек, с образованием супероксидных радикалов.

Литература

1. Buchachenko A.L. *Magneto-Biology and Medicine*. – New York: Nova Science Publishers, 2014. – 144 pp.
2. Zhang B., Tian L. Reactive oxygen species: potential regulatory molecules in response to hypomagnetic field exposure // *Bioelectromagnetics*. – 2020. – Т.41, №8. – С.573-580.
3. Murphy M. P. How mitochondria produce reactive oxygen species // *Biochem J.* – 2009. – V.1. – Pp.1-13.
4. Ghirri A., Candini A., Affronte M. Molecular spins in the context of quantum technologies // *Magnetochemistry*. – 2017. – V.3, №1. – Pp.1-12.
5. Казин В.Н., Гузов Е.А., Плисс Е.М., Мошарева В.А., Макарыин В.В., Левшин Н.Ю., Баранов А.А. Влияние постоянного магнитного поля на компоненты белковых структур крови человека // *Биофизика*. – 2017. – Т. 62, №5. – С. 998-1007.
6. Сергеева Е.Ю., Азанова А.В., Фефелова Ю.А., Сергеев Н.В., Титова Н.М., Цугленок Н.В. Экологический фактор, изменяющий активность ферментов антиоксидантной системы – магнитное поле с частотой 66 кГц // *Вестник КрасГАУ*. – 2013. – №10. – С.119-122.
7. Дроздов А.В., Нагорская Т.П., Масюкевич С.В., Горшков Э.С. Квантово-механические аспекты эффектов слабых магнитных полей на биологические объекты // *Биофизика*. – 2010. – Т.55, №4. – С.740-749.
8. Pliss E.M., Grobov A.M., Kuzaev A., Buchachenko A.L. Magnetic field effect on the oxidation of organic substances by molecular oxygen // *Journal of Physical Organic Chemistry*. – 2019. – V.32, №4. – Pp.1-6.
9. Сирота Т.В. Новый подход в исследовании реакции автоокисления адреналина: возможность полярографического определения активности супероксиддисмутазы и антиоксидантных свойств различных препаратов // *Биомедицинская химия*. – 2012. – Т.58, №1. – С.77-87.
10. Сирота Т.В. Стандартизация и регуляция скорости супероксидгенерирующей реакции автоокисления адреналина, используемой для определения про/антиоксидантных свойств различных материалов // *Биомедицинская химия*. – 2016. – Т.62, №6. – С.650-655.
11. Грицук А.И., Сирота Т.В., Дравица Л.В., Крэдок Е.А. Оценка состояния антиоксидантной активности слезной жидкости // *Биомедицинская химия*. – 2006. – Т.52, №6. – С.601-607.

References

1. Buchachenko A.L. [Magneto-Biology and Medicine]. New York, Nova Science Publishers, 2014, 144 pp.
2. Zhang B., Tian L. [Reactive oxygen species: potential regulatory molecules in response to hypomagnetic field exposure]. *Bioelectromagnetics*, 2020, vol.41, no.8, pp.573-580.
3. Murphy M. P. [How mitochondria produce reactive oxygen species]. *Biochem J.*, 2009, vol.1, pp.1-13.
4. Ghirri A., Candini A., Affronte M. [Molecular spins in the context of quantum technologies]. *Magnetochemistry*, 2017, vol.3, no.1, pp.1-12.
5. Kazin V.N., Guзов E.A., Pliss E.M., Moshareva V.A., Makaryin V.V., Levshin N.Y., Baranov A.A. [The effect of a constant magnetic field on components of protein structures in human blood]. *Biophysics*, 2017, vol.62, no.5, pp.821-828.
6. Sergeeva E.Yu., Azanova A.V., Fefelova Yu.A., Sergeev N.V., Titova N.M., Cuglenok N.V. *Ekologicheskiiy faktor, izmenyayushhiy aktivnost' fermentov antioksidantnoy sistemy – magnitnoe pole s chastotoy 66 kGts* [Environmental factor that changes the activity of enzymes of the antioxidant system - a magnetic field with a frequency of 66 kHz]. *Vestnik KrasGAU* [Bulletin of KrasGAU], 2013, no.10, pp.119-122.
7. Drozdov A.V., Nagorskaya T.P., Masyukevich S.V., Gorshkov E.S. [Quantum mechanical aspects of the effects of weak magnetic fields on biological objects]. *Biophysics*, 2010, vol.55, no.4, pp.652-660.
8. Pliss E.M., Grobov A.M., Kuzaev A., Buchachenko A.L. [Magnetic field effect on the oxidation of organic substances by molecular oxygen]. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2019, vol.32, no.4, pp.1-6.
9. Sirota T.V. [A novel approach to study the reaction of adrenaline autooxidation: a possibility for polarographic determination of superoxide dismutase activity and antioxidant properties of various preparations]. *Biochemistry (Moscow), Supplement Series B: Biomedical Chemistry*, 2011, vol.5, no.3, pp.253-259.
10. Sirota T.V. [Standardization and regulation of the rate of the superoxide-generating reaction of adrenaline autooxidation used for evaluation of pro/antioxidant properties of various materials]. *Biochemistry (Moscow), Supplement Series B: Biomedical Chemistry*, 2017, vol.11, no.2, pp.128-133.
11. Gritsuk A.I., Sirota T.B., Dravitsa L.V., Craddock E.A. *Otsenka sostoyaniya antioksidantnoy aktivnosti sleznoy*

12. Сирота Т.В. Цепная реакция автоокисления адреналина-модель хиноидного окисления катехоламинов // Биофизика.– 2020.– Т.65, №4.– С.646-655.
13. Сирота Т.В. Использование нитросинего тетразолия в реакции автоокисления адреналина для определения активности супероксиддисмутазы // Биомедицинская химия.– 2013.– Т.59, №4.– С.399-410.
14. Рябинина Е.И., Зотова Е.Е., Ветрова Е.Н., Пономарева Н.И., Илюшина Т.Н. Новый подход в оценке антиоксидантной активности растительного сырья при исследовании процесса аутоокисления адреналина // Химия растительного сырья.– 2011.– №3.– С.117-121.
15. Гузов Е.А., Казин В.Н., Мошарева В.А., Жукова А.А. Применение электронной спектроскопии и квантово-химического моделирования для анализа продуктов автоокисления адреналина // Журнал прикладной спектроскопии.– 2018.– Т.85, №6.– С.985-991.
16. Kazin V.N., Guзов E.A., Moshareva V.A., Pliss E.M. Influence of a Constant Magnetic Field on the Mechanism of Adrenaline Oxidation // Magnetochemistry.– 2022.– V.8, №7.– P.70.
17. Сирота Т.В. Участие карбонат/бикарбонатных ионов в супероксидгенерирующей реакции автоокисления адреналина // Биомедицинская химия.– 2015.– Т.61, №1.– С.115-124.
18. Alhasan R., Njus D. The epinephrine assay for superoxide: Why dopamine does not work // Analytical Biochemistry.– 2008.– V.381, №1.– Pp.142-147.
12. Sirota T.V. [A chain reaction of adrenaline autooxidation is a model of quinoid oxidation of catecholamines]. *Biophysics*, 2020, vol.65, no.4, pp.548-556.
13. Sirota T.V. [Use of nitro blue tetrazolium in the reaction of adrenaline autooxidation for the determination of superoxide dismutase activity]. *Biochemistry (Moscow), Supplement Series B: Biomedical Chemistry*, 2012, vol.6, no.3, pp.254-260.
14. Rjabina E.I., Zotova E.E., Vetrova E.N., Ponomareva N.I., Ilyushina T.N. *Novyi podkhod v otsenke antioksidantnoy aktivnosti rastitel'nogo syr'ya pri issledovanii protsessa autookisleniya adrenalina* [A new approach to assessing the antioxidant activity of plant raw materials when studying the process of adrenaline autooxidation]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2011, no.3, pp.117-121.
15. Guзов E.A., Kazin V.N., Moshareva V.A., Zhukova A.A. [Application of Electronic Spectroscopy and Quantum-Chemical Modeling for Analysis of Products of Autooxidation of Adrenaline]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2019, vol.85, I. 6, pp.1107-1113.
16. Kazin V.N., Guзов E.A., Moshareva V.A., Pliss E.M. [Influence of a Constant Magnetic Field on the Mechanism of Adrenaline Oxidation]. *Magnetochemistry*, 2022, vol.8, no.7, p.70.
17. Sirota T.V. [Involvement of carbonate/bicarbonate ions in the superoxide generating reaction of adrenaline autooxidation]. *Biochemistry (Moscow), Supplement Series B: Biomedical Chemistry*, 2014, vol.8, no.4, pp.323-330.
18. Alhasan R., Njus D. [The epinephrine assay for superoxide: Why dopamine does not work]. *Analytical Biochemistry*, 2008, vol.381, no.1, pp.142-147.

П. Ш. Мамедова (д.х.н., проф., зав.лаб.) ^{1а}, В. М. Шамилов (зам.нач.) ²,
Э. Р. Бабаев ^{1б} (д.ф.х., доц., в.н.с.), Х. И. Новрузова (с.н.с.) ³,
И. М. Эйвазова (д.ф.х., зав.лаб.) ^{1в}, С. С. Джафаров (м.н.с.) ^{1а}

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ И МИКРОБНЫХ СООБЩЕСТВ В ПРОЦЕССАХ НЕФТЕДОБЫЧИ

¹ Институт химии присадок Министерства науки и образования Азербайджанской Республики,
^а лаборатория «Смазочно-охлаждающие композиции»,
^б лаборатория «Защитные органические соединения», ^в лаборатория «Топливные композиции»

AZ 1029, г. Баку, Бейушорское шоссе, квартал 2062; e-mail: pervin_mammadova@mail.ru

² Государственная Нефтяная Компания Азербайджанской Республики,
Департамент Науки, техники и нанотехнологий

AZ1012, г. Баку, Проспект Зардаби, 88А; e-mail: Valeh.Shamilov@socar.az

³ Институт Физики Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики,
лаборатория 1.7 «Источники космических лучей»
AZ1143, г. Баку, пр. Г. Джавид 31; e-mail: h.novruzova@gmail.com

P. Sh. Mammadova ¹, V. M. Shamilov ², E. R. Babayev ¹,
H. I. Novruzova ³, I. M. Eyvazova ¹, S. S. Jafarov ¹

STUDYING THE INTERACTION OF CARBON NANOMATERIALS AND MICROBIAL COMMUNITIES IN OIL PRODUCTION

¹ Institute of Chemistry of Additives of the Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan
Block 2062, Boyukshor Highway, AZ 1029, Baku city, Azerbaijan Republic; e-mail: pervin_mammadova@mail.ru

² State Oil Company of Azerbaijan Republic

88A, Zardabi Avenue, AZ1012, Baku, Azerbaijan Republic; e-mail: Valeh.Shamilov@socar.az

³ Institute of Physics of the Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan
31 G. Javid Ave., AZ1143, Baku city, Azerbaijan Republic; e-mail: h.novruzova@gmail.com

В настоящее время на нефтяных месторождениях многих стран, а также Апшеронского полуострова имеется большое количество скважин с тяжелыми и трудноизвлекаемыми нефтями, для извлечения которых все еще пользуются традиционным методом заводнения. Однако применение данного метода не обеспечивает максимальное извлечение этих нефтей. Для решения данной проблемы сегодня широко применяются современные методы, в том числе нанотехнологии. В данной работе проанализированы результаты совместного взаимодействия углеродных нанотрубок и некоторых почвенных микроорганизмов в составе нефтewытесняющего агента.

Ключевые слова: коэффициент извлечения нефти; микроорганизмы; многостенная углеродная нанотрубка; наноматериал; нанотехнология; нефтewытесняющие композиции; нефтедобыча; одностенная углеродная нанотрубка; поверхностно-активное вещество; полиакриламид.

At present, in the oil fields of many countries, as well as the Absheron Peninsula (Azerbaijan), there are a large number of wells with heavy and hard-to-recover oils, for the extraction of which the traditional method of waterflooding is still used. However, the application of this method does not ensure the maximum recovery of these oils. Today, modern methods, including nanotechnology, are widely used to solve this problem. In the study there are analyzed the results of the joint interaction of carbon nanotubes and some soil microorganisms in the composition of an oil-displacing agent.

Key words: microorganisms; multi-walled carbon nanotube; nanomaterial; nanotechnology; oil production; oil recovery factor; oil-displacing compositions; polyacrylamide; single-walled carbon nanotube; surface-active substance.

Дата поступления 27.08.23

В топливно-энергетическом балансе всех промышленно развитых стран, в том числе и Азербайджана, основное место занимает нефть, хотя имеет место большой интерес к альтернативным источникам энергии. Современный этап развития нефтяной отрасли характеризуется увеличением доли трудноизвлекаемых и тяжелых нефтей. Согласно мнениям экспертов, рост добычи нефти в будущем будет связан не только с освоением новых месторождений, но и с увеличением добычи нефти на старых месторождениях с трудноизвлекаемыми запасами. В настоящее время для извлечения труднодобываемых нефтей пользуются традиционным методом заводнения, который не лишен некоторых недостатков.

Анализ процесса нефтедобычи последних лет указал на необходимость использования новых эффективных и современных методов с применением нефтевытесняющих реагентов. Однако использование реагентов индивидуального действия не всегда оказывается эффективным, т.к. они могут быть несовместимы в одном технологическом процессе с другими. Развитие физико-химических методов с применением многофункциональных композиций, в частности, на основе водорастворимых полимеров, полимерных наноконпозитов и поверхностно-активных веществ (ПАВ) ¹⁻⁴ позволяет расширить область их использования.

В настоящее время широко применяются методы нанотехнологии в бурении, добыче, транспортировке и переработке нефти ⁵. Использование этих методов способствует снижению обводненности добываемой нефти, дополнительной добыче и сокращению удельных энергозатрат.

Имеется ряд работ, в которых описаны положительные результаты применения нанотехнологий, в частности, наночастиц алюминия и меди в процессе повышения нефтеизвлечения ⁶. Исходя из вышеизложенного, было интересно изучить влияние углеродных нанотрубок на процесс нефтеотдачи.

Основной задачей при применении нанотехнологий является выявление степени риска распространения наноразмерных материалов и их влияния на здоровье человека. Учитывая, что влияние нанобъектов на организм начинается на клеточном уровне, в частности, при взаимодействии с бактериями, которые по размерам близки к наноматериалам, то последнее обуславливает возможность их непосредственного контакта.

Из литературных источников следует отметить, что углеродные наноматериалы (УНМ) определенным образом влияют на окружающую среду. Также известно, что при переходе к наноразмерному диапазону (1–100 нм) меняются свой-

ства веществ, что придает наноматериалам новые функции. В этом аспекте интересными и важными представляются исследования, проведенные по изучению воздействия некоторых углеродных наноматериалов: одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) ⁷, многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) ^{8, 9}, модифицированных углеродных нанотрубок ^{10, 11} на микроорганизмы, изучение механизма их действия и токсичности.

Согласно литературным данным, воздействие МУНТ на микробные сообщества, в основном, зависит от структуры сообщества, биомассы и численности микроорганизмов. При этом степень воздействия зависит от вида микроорганизма, концентрации МУНТ и внешней среды.

Механизмы токсичности МУНТ относительно микробов, в основном, связаны с прямым разрушением их клеточных мембран и органелл микробных клеток, а также с общим метаболизмом микроорганизмов. Изучение влияния МУНТ на микроорганизмы выявляет экономические и экологические преимущества МУНТ на практике. В соответствии с различием токсичного действия МУНТ на разные микроорганизмы, его можно использовать в разных направлениях.

В научной литературе отмечается, что добыча нефти связана с такими сопутствующими осложнениями, как развитие в пласте анаэробных бактерий, вызывающих выделение сероводорода, что снижает pH технологических жидкостей. Находящиеся в пласте и сцепленные с оборудованием адгезионные формы бактерий приводят к усилению локальных коррозионных процессов, наводораживанию и охрупчиванию стали. Дрейфующие с потоками технологических жидкостей планктонные формы бактерий приводят к заражению всей системы нефтедобычи.

Биозаражение нефтяных промыслов является наиболее актуальной проблемой, для решения которой необходимо подавить жизнедеятельность не только адгезионных, но и планктонных форм сульфатовосстанавливающих бактерий (СВБ).

Целью данной работы является разработка эффективного метода повышения нефтеотдачи с применением углеродных нанотрубок.

Материалы и методы

В соответствии с планом работ производились тщательный отбор и анализ почв и грунтовых вод из территорий, находящихся в непосредственной близости от скважины месторождения Балаханы. Образцы отбирались так, чтобы они могли отразить средние естественные закономерности.

Из пластовых вод скважин и вод, закачиваемых в пласт, были выделены и культивированы накопительные культуры *Desulfovibrio*, *Desulfotomaculum* на среде Постгейта. Выращивание проводили в термостате при температуре 30 ± 2 °С. Через 3 сут появился черный осадок, что указывает на присутствие СВБ (ГОСТ 9.082-77). Количество СВБ в пластовых водах определяли методом предельных разведений по таблице Мак-Креди, составленной на основании обработки многочисленных результатов методом вариационной статистики (табл. 1).

Для продления срока службы буровых растворов, в том числе нефтевытесняющих реагентов и для борьбы с СВБ широко применяются реагенты, обладающие биоцидными свойствами¹². В качестве биоцидного компонента в эксперименте был использован синтезированный нами¹³ 1-бутоксиг-3-метоксиоксалидинбутан (биоцид В), обладающий эффективными антимикробными свойствами, а также продолжительностью более (3 месяцев) функционального действия.

Предполагалось применение данного биоцида в качестве реагента комплексного действия, обеспечивающего в нефтедобыче эффективную защиту от биокоррозии (подавление жизнедеятельности микроорганизмов в условиях нефтедобычи), а также усиливающего его действие благодаря очищению поверхности от колоний микроорганизмов.

Результаты и обсуждение

При разработке составов для эффективного извлечения остаточных запасов нефти используются недорогие реагенты, а при обезвреживании керосинового топлива – керосино-щелочные отходы (КЩО), полученные в процессе очистки керосина. Основными причинами низкой добычи нефти при откачке воды из пластов являются высокая вязкость (плохая подвижность) нефти и неоднородность коллектора.

В целях защиты оборудования, используемого в процессе нефтедобычи, создание биоцидных ингибиторов и нефтевытесняющих композиций для вытеснения трудноизвлекаемых нефтей является актуальной задачей. Одним из важных фак-

торов увеличения добычи и транспортировки тяжелых нефтей является уменьшение их вязкости. В то же время для увеличения коэффициента извлечения нефти (КИН) необходимо использование ПАВ, что позволяет увеличить подвижность нефти с момента начала стадии добычи с применением метода закачки воды.

Основным фактором, осложняющим добычу нефти методом заводнения на многих месторождениях, является высокая минерализация пластовых вод. Поэтому одной из главных задач, решаемых при определении наиболее эффективного агента вытеснения является исследование его совместимости с пластовой водой. Качественный анализ проб пластовой воды показал что, в ней содержатся катионы Ca, Mg, Na, хлориды и другие анионы.

При исследовании совместимости растворов керосино-щелочных отходов (КЩО) с пластовой водой установлено, что для растворов натриевой соли нафтенных кислот имеет место повышение вязкости при смешении с пластовой водой. Взаимодействие водных растворов КЩО с растворами солей Ca, Mg, а также карбоксилатными анионами, содержащимися в пластовой воде, ведет к усложнению процесса нефтевытеснения.

Из проведенных исследований следует, что для увеличения нефтевытеснения большое внимание следует обратить на комбинированные методы увеличения нефтеотдачи с использованием ПАВ. Существует множество работ, в которых описаны положительные и отрицательные качества ПАВ, возможности их применения и внедрения в технологию повышения нефтеотдачи пласта.

Как указывалось выше, согласно цели работы, различные нефтевытесняющие композиции на основе водорастворимого полимера – полиакриламида (ПАА) и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ), ПАВ (Аз-5, сульфонол, КЩО) и МУНТ в качестве нефтевытесняющего реагента были приготовлены, и их нефтевытесняющая способность была определена лабораторным методом в созданной в условиях модели пласта. Была проведена серия экспериментов с использованием стеклянных трубок, имитирующих вышеописанную скважину, с целью обнаружения компонентов, способных эффективно вытеснять нефть. Для этого трубку заполняли грунтом, заг-

Таблица 1

Количественный учет микроорганизмов

№	Образцы	Количество бактерий, колоний/мл	Количество грибов, колоний/мл	Количество СВБ, кл/мл
1	Вода, закачиваемая в пласт	$33 \cdot 10^2$	3	$14 \cdot 10^4$
2	Верхняя пластовая вода, 6 горизонт	$22 \cdot 10^4$	2	$15 \cdot 10^2$
3	Нижняя пластовая вода, 7 горизонт	$42 \cdot 10^6$	2	$20 \cdot 10^2$
4	Балаханская нефть	4	-	$5 \cdot 10^1$

Коэффициенты извлечения нефти разработанных композиций

№ п.п.	Композиции	КИН, %
1	Нефть (10 мл) + H ₂ O (100 мл) (пресная вода)	21
2	Нефть (10 мл) + КЩО (100 мл)	13
3	Нефть (10 мл) + 5% Аз-5(100 мл)	16
4	Нефть (10 мл) + 1.2 г ПАА + H ₂ O (98.8 мл)	31
5	Нефть (10 мл) + 1.2 г ПАА + 0.5% сульфенол + H ₂ O (98.3 мл)	34
6	Нефть (10 мл) + 5% Аз-5 + 0.5% сульфенол + H ₂ O (94.5 мл)	51
7	Нефть (10 мл) + 3 г натриевая соль сульфената нонилбензола + 3 г Na-КМЦ + 5 г Аз-5 + 0.5% сульфенол + 1 г ПАА + H ₂ O (87.5 мл)	53
8	Нефть (10 мл) + 3 г натриевая соль сульфометилированного нонилфенола + 3 г Na-КМЦ + 5 г Аз-5 + 0.5% сульфенол + 1 г ПАА + H ₂ O (87.5 мл)	57
9	Нефть (10 мл) + 3 г ПАА + 0.5% сульфенол + КЩО(43 мл) + МУНТ (0.5 г) + H ₂ O (53 мл)	63
10	Нефть (10 мл) + 3 г ПАА + 0.5% сульфенол + КЩО(43 мл) + МУНТ (0.7 г) + H ₂ O (53 мл)	61

рязненным нефтью (10%), взятым с месторождения Балаханы. Почву замачивали и фильтровали 40 мл воды из этой пробирки. Для приготовления реактива 3 г ПАА, 0.5% сульфенола, 43 мл КЩО, 0.5 и 0.7 г МУНТ растворяли в обычной воде, добавляли в колонку и фильтровали. После полной фильтрации массы полученную маслянистую часть растворяли в гексане, фильтровали через воронку-сепаратор, затем ее переносили в фарфоровую чашу и выпаривали гексан. Полученная масса составляла 63 и 61 %.

Из табл. 2 следует, что включение МУНТ в состав разработанной композиции повышает

КИН до определенного уровня (63%). Было выявлено, что низкие концентрации МУНТ способствовали выживаемости большинства микроорганизмов, а высокие концентрации наоборот. Дальнейшее повышение концентрации МУНТ привело к понижению КИН (61%). Возможно, низкая концентрация МУНТ может способствовать росту микроорганизмов, способных разлагать сырую нефть и разные органические соединения. Исходя из этого, можно предположить, что композитные наноматериалы по сравнению с обычными могут более широко применяться для восстановления окружающей среды.

Литература

1. Adel M. Salem Ragab. Investigating the Potential of Nanomaterials for Enhanced Oil Recovery: State of Art // *Journal of Science and Technology*.– 2014.– V.6, №1.– Pp.25-40.
2. Abidin A.Z., Paspari T., Nugroho W.A. Polymers for Enhanced Oil Recovery Technology // *Proc. chem.*– 2012.– №4.– Pp.11-16.
3. Крибель Г. Повышение нефтеотдачи пластов // *Нефтегазовые технологии*.– 2012.– №8.– С.31-33.
4. Halali M., Ghothi C., Tahmasbi K., Charantary M. The Role of Carbon Nanotubes in Improving Thermal Stability of Polymeric Fluids: Experimental and Modeling // *Industrial & Engineering Chemistry Research*.– 2016.– V.55.– Pp.7514-7534.
5. Хавкин А.Х. Инновационные нанотехнологии в нефтехимическом комплексе // *Газохимия*.– 2011.– №3-4(19-20).– С.32-37.
6. Шамилов В.М., Бабаев Э.Р., Алиева Н.Ф. Полимерные наноконпозиции на основе карбоксиметилцеллюлозы и наночастиц Al и Cu для увеличения добычи нефти // *Территория Нефтегаз*.– 2017.– №3.– С.34-38.
7. Jin L., Son Y., DeForest J.L., Kang Y.J., Kim W., Chung H. Single-walled carbon nanotubes alter soil microbial community composition // *Sci.Total Environ.*– 2014.– V.466-467.– Pp.533-538.
8. Ge Y., Priester J.H., Mortimer M., Chang C.H., Ji Z., Schimel J.P., Holden P.A. Long-term effects of multiwalled carbon nanotubes and graphene on

References

1. Adel M. Salem Ragab. [Investigating the Potential of Nanomaterials for Enhanced Oil Recovery: State of Art]. *Journal of Science and Technology*, 2014, vol.6, no.1, pp.25-40.
2. Abidin A.Z., Paspari T., Nugroho W.A. [Polymers for Enhanced Oil Recovery Technology]. *Proc. chem.*, 2012, no.4, pp.11-16.
3. Kribel' G. *Povysheniye nefteotdachi plastov* [Enhanced oil recovery]. *Neftegazovyye tekhnologii* [Oil and Gas Technologies], 2012, no.8, pp.31-33.
4. Halali M., Ghothi C., Tahmasbi K., Charantary M. [The Role of Carbon Nanotubes in Improving Thermal Stability of Polymeric Fluids: Experimental and Modeling]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, vol.55, pp.7514-7534.
5. Khavkin A.Kh. *Innovatsionnyye nanotekhnologii v neftekhimicheskom komplekse* [Innovative nanotechnologies in the petrochemical complex] // *Gazokhimiya* [Gas chemistry], 2011, no.3-4(19-20), С.32-37.
6. Shamilov V.M., Babayev E.R., Aliyeva N.F. *Polimernyye nanokompozity na osnove karboksimetilsellyulozy i nanochastits Al i Cu dlya uvelicheniya dobychi nefti* [Polymer nanocomposites based on carboxymethylcellulose and Al and Cu nanoparticles to increase oil production]. *Territoriya neftegaz* [Oil and Gas Territory], 2017, no.3, pp.34-38.
7. Jin L., Son Y., DeForest J.L., Kang Y.J., Kim W., Chung H. [Single-walled carbon nanotubes alter soil

- microbial communities in dry soil // *Environ. Sci. Technol.* – 2016. – V.50. – Pp.3965-3974.
9. Chung H., Son Y., Yoon T.K., Kim S., Kim W. The effect of multi-walled carbon nanotubes on soil microbial activity // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2011. – V.74. – Pp.569-575.
 10. Kerfahi D., Tripathi B.M., Singh D., Kim H., Lee S., Lee J., Adams J.M. Effects of functionalized and raw multi-walled carbon nanotubes on soil bacterial community composition // *PLoS One.* – 2015. – V.10. – Art. e0123042.
 11. D'Archivio A.A., Maggi M.A., Odoardi A., Santucci S., Passacantando M. Adsorption of triazine herbicides from aqueous solution by functionalized multiwall carbon nanotubes grown on silicon substrate // *Nanotechnology.* – 2018. – V.29. – Art.065701.
 12. Зарипова Л.Х., Хафизов И.Ф., Спыну Е.А., Хафизов Ф.Ш., Пермяков А.В., Иванова Ю.С. Исследование влияния сульфатвосстанавливающих бактерий на коррозионные свойства магистральных трубопроводов // Сетевое издание «Нефтегазовое дело». – 2022. – №4. – С.46-68.
 13. Шамилов В.М., Бабаев Э.Р. Исследование возможности применения многофункциональной композиции на основе наночастиц алюминия в качестве средства борьбы с бактериальной коррозией // Территория Нефтегаз. – 2019. – №3. – С.26-29.
 8. Ge Y., Priester J.H., Mortimer M., Chang C.H., Ji Z., Schimel J.P., Holden P.A. [Long-term effects of multiwalled carbon nanotubes and graphene on microbial communities in dry soil]. *Environ. Sci. Technol.*, 2016, vol.50, pp.3965-3974.
 9. Chung H., Son Y., Yoon T.K., Kim S., Kim W. [The effect of multi-walled carbon nanotubes on soil microbial activity]. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2011, vol.74, pp.569-575.
 10. Kerfahi D., Tripathi B.M., Singh D., Kim H., Lee S., Lee J., Adams J.M. [Effects of functionalized and raw multi-walled carbon nanotubes on soil bacterial community composition]. *PLoS One*, 2015, vol.10, art.e0123042.
 11. D'Archivio A.A., Maggi M.A., Odoardi A., Santucci S., Passacantando M. [Adsorption of triazine herbicides from aqueous solution by functionalized multiwall carbon nanotubes grown on silicon substrate]. *Nanotechnology*, 2018, vol.29, art.065701.
 12. Zaripova L.Kh., Khafizov I.F., Spynu E.A., Khafizov F.Sh., Permyakov A.V., Ivanova Yu.S. *Issledovaniye vliyaniya sul'fatvosstanavlivayushchikh bakteriy na korroziionnyye svoystva magistral'nykh truboprovodov* [Study of the influence of sulfate-reducing bacteria on the corrosion properties of main pipelines]. *Setevoye izdaniye «Neftegazovoye delo»* [Network publication «Oil and Gas Business»], 2022, no.4, pp.46-68.
 13. Shamilov V.M., Babaev E.R. *Issledovaniye vozmozhnosti primeneniya mnogofunktsional'noy kompozitsii na osnove nanochastits alyuminiya v kachestve sredstva bor'by s bakterial'noy korroziyey* [Study of the possibility of using a multifunctional composition based on aluminum nanoparticles as a means of combating bacterial corrosion]. *Territoriya neftegaz* [Oil and Gas Territory], 2019, no.3, pp.26-29.

С. Ю. Шавшукова (д.т.н., доц.), С. Д. Грачев (асп.)

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ

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

S. Yu. Shavshukova, S. D. Grachev

THE STATUS AND PROSPECTS OF DEVELOPMENT OF THE SYNTHETIC LUBRICATING OILS PRODUCTION

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

Проанализированы данные по видам, свойствам и современным научным разработкам в области получения синтетических смазочных материалов. Охарактеризовано мировое и отечественное производство моторных масел на основе поли- α -олефинов. Показано, что благодаря таким свойствам, как высокий индекс вязкости, низкие температуры застывания, экологическая безопасность и др., синтетические смазочные материалы становятся все более востребованными. В настоящая время сдерживающим фактором расширения их производства является более высокая стоимость по сравнению с минеральными (нефтяными) маслами.

Ключевые слова: катализаторы; моторные масла; олигомеризация; поли- α -олефины; полиалкиленгликоли; синтетические смазочные материалы; эфиры.

Производство двигателей нового поколения и создание технических узлов и механизмов, эксплуатируемых в различных, часто экстремальных температурных и технологических режимах, требует постоянного улучшения качественных характеристик смазочных материалов. Традиционно применяемые минеральные (нефтяные) масла уже не всегда соответствуют требованиям эксплуатации новой техники. Одним из подходов к достижению требуемого качества смазочных материалов является применение присадок, разработка которых превратилась в отдельную область нефтехимии. На современном этапе технологического развития, сопровождающемся ужесточением экологических норм, востребованы инновационные подходы к созданию многофункциональных смазочных материалов, что открывает новые возмож-

The data on the types, properties and scientific researches in the field of synthetic motor oils are analyzed. The global and domestic production of synthetic motor oils based on poly- α -olefins is characterized. It is shown that synthetic lubricants are becoming more and more in demand due to such properties as a high viscosity index, low pour point, environmental safety, etc. Currently, the limiting factor in the expansion of their production is higher cost compared to mineral (petroleum) oils.

Key words: α -olefins; catalysts; esters; motor oils; oligomerization; polyalkylene glycols; synthetic lubricants.

ности для их производства, а конкуренция на рынке вынуждает производителей использовать научные подходы в совершенствовании технологий производства и повышении качества конечного продукта.

Наметившаяся в последние десятилетия устойчивая тенденция увеличения производства синтетических смазочных материалов связана не столько с сокращением запасов нефти, сколько с развитием парка новой техники, эффективно работающей только с применением синтетического масла, а также техники, предназначенной для работы в суровых климатических условиях. Современная зарубежная реактивная авиация использует для обслуживания двигателей только синтетические масла.

По оценкам специалистов, на мировом рынке в последующее десятилетие ожидается устойчивое повышение спроса на синтетические смазоч-

Дата поступления 03.12.23

ные материалы, которое в денежном выражении к 2029 году превысит 38.9 млрд долл. США по сравнению с 24.2 млрд долл. в 2020 году ¹.

Несмотря на более высокую стоимость синтетических смазочных материалов по сравнению минеральными маслами, спрос на эту продукцию растет, и такая тенденция сохранится, вероятно, до масштабного расширения производства масел по технологии GTL (переработка природного газа в жидкие углеводородные продукты).

Российский объем потребления смазочных материалов (в совокупности минеральных, синтетических и полусинтетических) в настоящее время оценивается специалистами в 1.5 млн т. К 2030 году прогнозируется увеличение роста до 1.6–1.8 млн т. Эксперты также отмечают растущий спрос на синтетические продукты на внутреннем рынке ².

Синтетические моторные масла по сравнению с минеральными обладают следующими преимуществами ³:

- увеличенный рабочий ресурс;
- пониженный расход топлива (на 5–10 % в зависимости от типа двигателя и условий его эксплуатации);
- пониженное значение температуры застывания;
- хорошие смазочные свойства;
- высокая термостабильность;
- низкая летучесть;
- экологическая безопасность.

Среди недостатков синтетических аналогов отмечается, прежде всего, их более высокая стоимость по сравнению с минеральными гидрокрекингowymi маслами (в 2–2.5 раза), а также агрессивность некоторых типов масел по отношению к материалам уплотнения.

В качестве основы синтетических масел используются, главным образом, соединения следующих классов:

- олигомеры олефинов;
- алкилированные ароматические углеводороды;
- эфиры двухосновных кислот;
- полиоловые эфиры;
- полиалкиленгликоли;
- эфиры фосфорной кислоты;
- фторуглеводороды;
- полиорганосилоксаны.

Установлена взаимосвязь между химической структурой базового масла и его смазочными свойствами (температурой застывания, вязкостью и вязкостно-температурной характеристикой). Так, у насыщенных алифатических углеводородов вязкость возрастает по мере увеличения длины цепи. Такая же зависимость прослеживается для температуры застывания и индекса вязкос-

ти. Положение боковых цепей в молекуле углеводорода также влияет на свойства смазочных материалов: более низкими температурами застывания характеризуются продукты на основе углеводородов с разветвлением в середине цепи, а длинные боковые цепи улучшают вязкостно-температурные характеристики ⁴.

Поли- α -олефиновые масла

В ряде научных исследований ^{5, 6} проведено сопоставление характеристик синтетических масел, полученных на основе соединений различной природы, и показано, что продукт на основе поли- α -олефинов (ПАОМ) обладает высоким индексом вязкости и отличными низкотемпературными свойствами (не теряет свойств при температурах до минус 60 °С), стойкостью к окислению в присутствии ингибиторов, экологически безопасен. При сравнении с другими углеводородными маслами (диалкилбензолами, полибутенами) ПАОМ характеризуется лучшими реологическими свойствами и термоокислительной стабильностью.

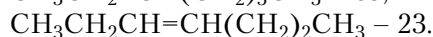
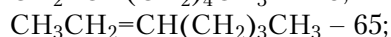
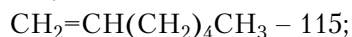
По классификации *API (American Petroleum Institute)* поли- α -олефиновые масла с повышенной окислительной стабильностью и увеличенным индексом вязкости (> 130) относятся к IV группе. Один из основных качественных показателей масла – индекс вязкости – характеризует сохранение вязких свойств при температурных колебаниях.

Поли- α -олефины широко используются в качестве основы моторных, авиационных, гидравлических, трансмиссионных, компрессорных, холодильных, вакуумных масел и пластичных смазок ⁷.

ПАОМ не содержит гетероатомных примесей, имеет максимально однородную молекулярную структуру. Из минусов следует отметить, что растворяющая способность таких масел ограничена по отношению к некоторым присадкам, что преодолевается добавлением небольших количеств сложных эфиров. ПАОМ можно использовать в качестве базового компонента, в сочетании с синтетическими сложными эфирами или с нефтяными маслами, или в смеси и с теми, и с другими.

Сырьем для получения ПАОМ являются непредельные углеводороды с числом атомов углерода более 5 и менее 20 и размещением двойной связи у первого атома углерода. Обнаружено, что для достижения комплекса важнейших свойств синтетических масел: высокого индекса вязкости, низкой температуры застывания и высокой температуры вспышки подходит ограниченное число индивидуальных α -олефинов или их технических смесей. Вовлечение в синтез олефинов с внутренней двойной связью нежелательно, поскольку приводит к резкому снижению их индекса вязкос-

ти, что видно из зависимости «алкен – индекс вязкости»⁸:



Линейные α -олефины (ЛАО) в промышленности получают в процессе термического крекинга парафинов или олигомеризации этилена, которая, в свою очередь, осуществляется в одно-, двух- и трехстадийных процессах.

Проведенные исследования зависимости физико-химических свойств ПАОМ от природы исходного α -олефина показали, что оптимальным сырьем для производства ПАОМ является децен-1 ($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$) или деценовая фракция C_8-C_{14} ⁹. В табл. 1 приведен углеводородный состав фракции C_8-C_{14} , полученной разными способами.

На основе олигомеров α -олефинов в зависимости от условий процесса и типа катализатора получают ПАОМ разной вязкости. Классическим примером является олигомеризация этилена в присутствии катализатора $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Процесс осуществляется при температуре 90–200 °С и давлении 8–20 МПа. Для получения маловязких ПАОМ процесс проводят при температуре 40 °С и давлении 0.4–0.6 МПа с катализатором BF_3 . При получении средневязких ПАОМ используют AlCl_3 . Для получения высоковязких ПАОМ используют растворители, температуру олигомеризата поддерживают в диапазоне от минус 10 до минус 60 °С¹⁰.

Существует экономичный способ термической полимеризации олефинов. Олефины C_6-C_{12} превращают в масла при температуре до 500 °С в присутствии газов (CO и H_2) или циклических углеводородов (алкилциклогексанов, алкилбензолов и т. п.) при очень коротком времени пребывания в реакторе. Получают масла с индексом вязкости до 150, низкой испаряемостью и повышенной окислительной и термостабильностью⁴.

В двухстадийном процессе линейные α -олефины получают в результате парофазного крекинга парафинов, газойля или нефтяных дистиллятов селективной очистки. В результате полиме-

ризации первой ступени фракции C_5-C_{20} в течение 2 ч при 315 °С и давлении 1.3–2.7 МПа образуются масла, которые после удаления непрореагировавших олефинов имеют индекс вязкости 56. Из них на второй ступени термической полимеризации после гидроочистки и депарафинизации получают масла с индексом вязкости >100.

В трехстадийном процессе на первой стадии получают α -олефины под давлением 200 атм и температуре до 200 °С, на второй стадии проводят олигомеризацию α -олефинов под вакуумом ~50 мм рт. ст. Третья стадия представляет собой гидрирование полученных продуктов на стандартных катализаторах.

Поскольку олигомеры α -олефинов представляют интерес не только как основа для масел, но также используются для получения большого числа различных химических продуктов, проводятся активные научные исследования, направленные на совершенствование процесса их получения и увеличение выхода олигомеров. В этих целях испытываются новые катализаторы и технологические режимы.

В качестве катализаторов процесса олигомеризации используются BF_3 , AlCl_3 , TiCl_4 , ZrCl_4 , $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, алкилалюминийхлорид и другие. Гетерогенные катализаторы на основе мезопористых алюмосиликатов и цеолитов позволяют получать продукты с заданными свойствами за счет модифицирования поверхности различными металлами и соединениями для создания необходимых кислотных характеристик и повышения селективности процесса^{11, 12}.

В зарубежных производствах используются, как правило, многокомпонентные катализаторы, включающие BF_3 . Недостатками такого типа катализаторов является их коррозионная активность, высокая летучесть и токсичность.

Предложено применение в процессе олигомеризации наноструктурированных кислотных катализаторов, которые оказались эффективны для переработки не только низших олефинов, но и тяжелых, в том числе ненасыщенных углеводородов $\text{C}_{10}-\text{C}_{30}$. У катализаторов с наноструктурой отсутствуют недостатки традиционных катализа-

Таблица 1
Средний углеводородный состав фракции C_8-C_{14} , полученной разными способами, % мас.⁸

Углеводороды	Крекинг парафинов	Процесс олигомеризации этилена		
		1-стадийный	2-стадийный	3-стадийный
ЛАО	83.0 – 85.0	91.0 – 97.0	86.0 – 97.0	96.0 – 97.5
Разветвленные алкены	2.0 – 4.0	1.6 – 7.8	1.9	1 – 3
Алкены с внутренней двойной связью	5.0 – 7.0	1.6 – 7.8	0.6 – 5.0	1.0 – 2.4
Алканы	6 – 10	1.4	0.1 – 0.9	< 0.1
Диены	3 – 6	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Арены	0.2 – 0.4	< 0.1	< 0.1	< 0.1

торов, такие как сложность отделения от продуктов реакции (например, металлокомплексных), невозможность повторного использования, коксообразование, высокая токсичность и коррозионная активность ¹³.

Разработан процесс катионной олигомеризации олефинов с использованием высокодисперсного алюминия (0.1–40 мкм) и хлорорганических соединений. Применение разработанной каталитической системы и специально созданного реактора олигомеризации позволяет регулировать фракционный состав и строение полученных продуктов, получать основу низкозастывающих экологически чистых масел ПАОМ-2, ПАОМ-4, ПАОМ-6, ПАОМ-8, ПАОМ-10 ¹⁴.

Недавние исследования по применению новых цирконоценовых катализаторов – комплексов Zr (IV) в процессах олигомеризации α -олефинов показали высокую эффективность в повышении селективности процесса и увеличении выхода целевых продуктов до 90% ^{15, 16}.

В основе промышленной технологии получения ПАОМ лежит каталитическая олигомеризация α -олефинов, обеспечивающая получение олигомеров с заданным молекулярно-массовым рас-

пределением. Область применения ПАОМ зависит от вязкости (табл. 2) ¹⁷.

Технология получения ПАОМ состоит из следующих основных стадий:

- каталитическая олигомеризация;
- нейтрализация катализатора;
- ректификация олигомеризата;
- гидрирование ПАО;
- ректификация гидрогенизата.

Принципиальная технологическая схема производства ПАОМ на основе децена-1 представлена на рис. 1 ¹⁰.

По схожей схеме получают синтетические масла на основе линейных олефинов с двойной связью не в α -положении (полиинтраолефиновые масла – ПИОМ), а также полибутеновые масла. Последние получают олигомеризацией бутан-бутеновой, изобутан-изобутеновой или бутен-изобутеновой фракции на катализаторе $AlCl_3$ или BF_3 ¹⁰. Полиизобутены с молекулярной массой 300–1500 используют в качестве присадок, улучшающих индекс вязкости. Применение таких масел ограничено из-за низкой стойкости к окислению: при температурах выше 200 °С они деполимеризуются с образованием газообразных про-

Таблица 2

Применение некоторых видов ПАОМ

Вид	Вязкость кинематическая при 100 °С, мм ² /с	Область применения
ПАОМ-2	1.7 – 2.0	Гидравлические жидкости, буровые растворы, вакцинные масла
ПАОМ-4-6	3.8 – 6.5	Синтетические и полусинтетические моторные масла
ПАОМ-7-9	6.8 – 9.2	Трансмиссионные масла
ПАОМ-10-13	9.8 – 14.0	Компрессорные, промышленные, вакуумные, холодильные масла, пластичные смазки

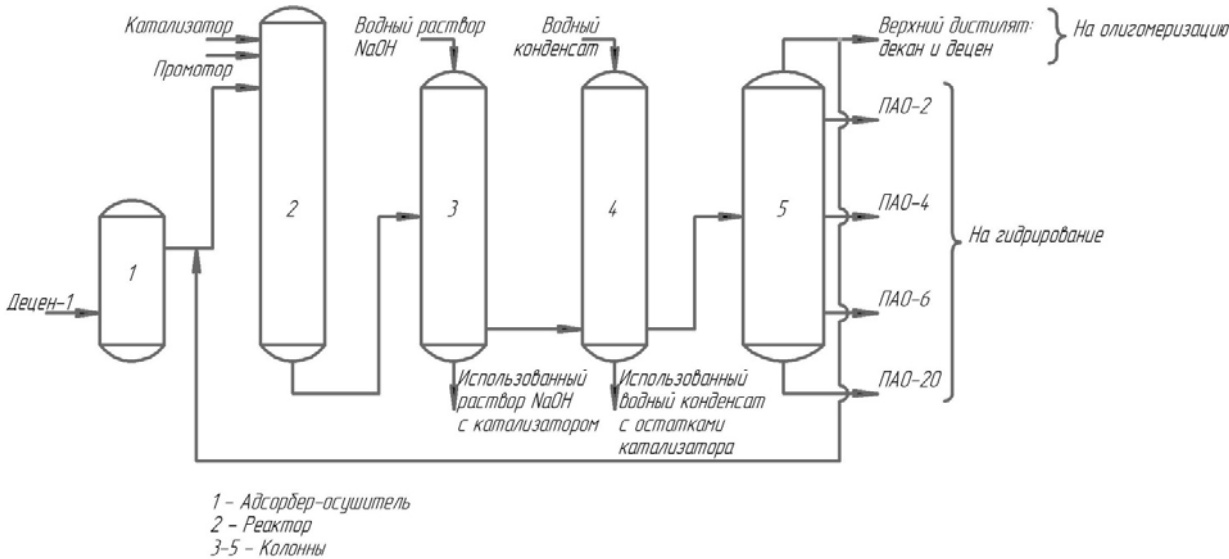


Рис 1. Стандартная схема производства ПАОМ

дуктов. Полиизобутены используют также в качестве базового компонента специальных пластичных смазок.

В целях расширения отечественного производства синтетических масел предлагаются улучшенные технологические схемы получения ПАОМ различного уровня вязкости с применением новых каталитических систем¹⁸.

Разработана технология получения ПАОМ-20 в проточном реакторе на основе отечественной промышленной октеневой фракции α -олефинов. Найдено, что при олигомеризации октеневой фракции соблюдаются основные закономерности, установленные для фракций C_{10} и C_8-C_{14} ¹⁹.

Основы промышленных технологий и результаты научных исследований олигомеризации этилена в высшие линейные α -олефины представлены в работах^{20, 21}.

В производство синтетических масел также вовлекаются α -олефины, полученные из растительных масел низкой пищевой ценности²².

Мировые мощности по производству олефинов представлены в табл. 3. Специалисты отмечают, что мировой спрос на ПАОМ растет ежегодно примерно на 7.5%. Российские потребности в ПАОМ, которые оцениваются в среднем в 15 тыс. т/год, удовлетворяются за счет импорта как поли- α -олефинов, так и товарных масел²³, поэтому актуальность развития отечественного производства синтетических масел не вызывает сомнений. В настоящее время в России действует только одно производство ПАОМ на предприятии ООО «ТАИФ-СМ» (бренд *Taif Lubricants*), продукция которого не уступает, а по ряду показателей превосходит зарубежные аналоги²⁴.

Компания Газпромнефть заявила о запуске комплекса производства синтетических масел на заводе смазочных материалов в Омске. Производство планируется осуществлять по трехступенчатой системе, обеспечивающей качество продукции на уровне мировых стандартов²⁵.

Таблица 3
Мировые мощности по производству α -олефинов для ПАОМ⁴

Страна	Производственные мощности, тыс. т/год
США	1450
Бельгия	300
Великобритания	270
Канада	250
ЮАР	177
Саудовская Аравия	150
Япония	105
Россия	38

Другие виды синтетических масел

Одним из перспективных направлений развития отрасли синтетических смазочных материалов является их производство на основе сложных эфиров. Смазки, полученные на сложноэфирной основе, более стабильны при высоких температурах, чем ПАОМ, и все чаще используются в реактивных двигателях, а также в трансмиссиях, поршневых компрессорах и гидравлических узлах.

Сложные эфиры получают при взаимодействии двухосновных кислот с одноатомными спиртами или одноосновных кислот с многоатомными спиртами. Диэфиры имеют более разнообразную структуру, чем поли- α -олефины, они хорошо смешиваются с минеральными маслами.

Преимуществами диэфирных масел по сравнению с минеральными являются термостабильность и высокие индексы вязкости, способность растворять отложения, образованные другими смазочными материалами. Для обеспечения окислительной стабильности и предотвращения гидролиза диэфиров в масла добавляют присадки.

Полиоловые эфиры или полиолы – соединения, молекулы которых содержат две (2,2-диметил-1,3-диол), три (2-этил-2-(гидроксиметил)-пропан-1,3-диол), четыре (2,2-бис(гидроксиметил)-1,3-диол) спиртовые группы. Эти продукты обладают хорошей термической стабильностью и лучше противостоят гидролизу, по сравнению с диэфирами. Дополненные соответствующими присадками полиоловые эфиры характеризуются большей окислительной стабильностью, чем диэфиры и поли- α -олефины.

Общим недостатком диэфирных и полиоловых синтетических масел является их способность вызывать набухание резиновых уплотнений.

Разработана технология получения новых типов синтетических масел на базе эфиров алкенилэфирных кислот. Полученные масла по своим эксплуатационным характеристикам не уступают, а по некоторым показателям превосходят промышленные сложноэфирные синтетические масла. Отличительной особенностью полученных эфиров в качестве основ синтетических масел явилась их структурная особенность, т. е. наличие двойной углерод-углеродной связи в алкенильном радикале, что позволяет вводить в молекулу эфира различные функциональные группы²⁶.

Перспективными на рынке смазочных материалов являются масла на основе полиалкиленгликолей (ПАГ) – полимеров окиси алкиленов. Свойства масла и характеристики отдельных ПАГ зависят от использованных в синтезе мономеров, молекулярной массы и вида конечного продукта. ПАГ обладают хорошей стабильностью при высокой температуре и высоким индексом вязкости,

могут использоваться в широком диапазоне температур, обладают низкой склонностью к образованию отложений и способны стабилизировать продукты собственного разложения.

ПАГ масла используются для смазки компрессоров, промышленного оборудования, а также некоторых типов двигателей, часто применяются в пищевом производстве, металлообработке. Они могут успешно использоваться в системах, где высокие температуры и напряженные условия эксплуатации могут привести к быстрому разрушению минеральных моторных масел. Также большим преимуществом ПАГ является их биоразлагаемость.

До 2022 года в России этот вид масел не производился, спрос удовлетворялся за счет импорта. Необходимость импортозамещения способствовала созданию производства ПАГ на предприятии «Нижнекамскнефтехим» компании СИБУР. Мощность производства в настоящее время составляет 1300 т/год. Специалисты оценивают потребности российского рынка в этом продукте в 5–6 тыс. т/год, поэтому в планах компании увеличение объема производства ²⁷.

Синтетические алкилированные ароматические углеводороды по термоокислительной и термической стабильности заметно превосходят нефтяные масла равной вязкости. Оптимальными для масляной основы физико-химическими свойствами обладают диалкилбензолы. В целом, выбор алкилбензольной основы осуществляют в зависимости от назначения производимого продукта. Для производства масел, предназначенных для работы в условиях крайне низких температур, требуются диалкилбензолы с алкильным радикалом, содержащим 12–13 атомов углерода в цепи ²⁸.

Производство синтетических алкилароматических масел осуществляется на совмещенной установке дегидрирования парафиновых фракций и синтеза диалкилбензолов. Дегидрирование проводят на алюмоплатиновом катализаторе в среде водорода при температуре 450–500 °С. Полученные олефины после отделения легких фракций поступает в реактор алкилирования нафталина на катализаторе HF.

Алкилнафталиновые масла получают алкилированием нафталина α -олефинами при температуре 90–100 °С в присутствии катализатора $AlCl_3$.

Разработана принципиальная технологическая схема процесса получения моно- и полиалкилбензолов (ПАБ) с использованием оригинальных каталитических систем катионного алкилирования бензола, толуола, дифенила и нафталина децен-1 и другими олефинами в высшие алкилароматические углеводороды. Каталитическая сис-

тема включают высокодисперсный алюминий, активатор алюминия и сокатализатор – галоидорганическое соединение RCl , где R – первичный, вторичный или третичный алкил, аллил, бензил ²⁹.

Создана каталитическая система на основе Со-модифицированного природного бентонита, и разработан эффективный способ алкилирования ароматических углеводородов α -олефинами C_8 – C_{24} ³⁰.

Определены оптимальные соотношения реагентов процесса алкилирования бензола α -олефинами C_{10} – C_{12} в присутствии катализаторного комплекса на основе $AlCl_3$, позволяющие одновременно получать востребованные в производстве моющих средств линейные алкилбензолы и синтетическое масло с температурой застывания не выше минус 55 °С, температурой вспышки не ниже 190 °С и индексом вязкости 119–148 ³¹.

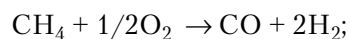
Разработан процесс получения низкозастывающей основы синтетического смазочного масла с повышенной температурой вспышки, стойкостью к высокотемпературному окислению, заключающийся в алкилировании толуола и моноалкилтолуолов олефинами фракции C_{10} – C_{14} в присутствии катализатора $AlCl_3$. Полученный продукт может быть использован в качестве основы моторных, трансмиссионных и других смазочных масел, работающих в различных режимах тепловых нагрузок и физико-химических процессов ³².

В табл. 4 приведена сравнительная характеристика наиболее распространенных видов синтетических смазочных материалов и минерального масла ³³.

Процесс GTL

Процесс производства синтетических масел из природного газа – метана по технологии GTL состоит из следующих стадий:

- получение из очищенного от примесей метана и кислорода синтез-газа (процесс Фишера-Тропша):



- каталитическая конверсия синтез-газа в жидкие углеводороды (парафины):



- гидрокрекинг жидких углеводородов.

В результате получают различные нефтепродукты, в том числе около 15–20 % мас. базового масла IV группы ¹⁰.

В 2012 году компания *Shell* в партнерстве с *Qatar Petroleum* запустила в Катаре завод по производству синтетических углеводородов по техно-

Физико-химические и эксплуатационные свойства минерального и синтетических масел

Показатели	Минеральное масло	Основа синтетического масла				
		Диэфиры	Эфиры неопентил-полиолов	Полигликоли	Олигомеры α -олефинов	Алкил-бензолы
Индекс вязкости	100	140–175	80–140	100–200	50–180	98–120
Температура застывания, °С	-18	от -37 до -73	от -34 до -59	от -23 до -56	от -40 до -80	от -29 до -62
Температура вспышки, °С	-221	204–246	232–260	150–260	136–270	182–232
Термическая стабильность	удовлетворительная	хорошая	отличная	от удовлетворительной до хорошей	хорошая	хорошая
Стабильность к окислению с ингибитором	удовлетворительная	хорошая	отличная	плохая	хорошая	хорошая
Испаряемость	удовлетворительная	от удовлетворительной до хорошей	хорошая	от удовлетворительной до хорошей	удовлетворительная	хорошая
Смазывающие свойства	хорошие	хорошие	отличные	хорошие	удовлетворительные	хорошие
Приемистость к присадкам	удовлетворительная	отличная	от хорошей до отличной	удовлетворительная	удовлетворительная	отличная
Совместимость с минеральным маслом	хорошая	отличная	от хорошей до отличной	плохая	отличная	отличная
Влияние на резиновые уплотнения	практически не влияет	сильное	сильное	слабое	практически не влияет	слабое

логии GTL. Мощность завода составляет около 1 млн т/год базовых масел. В настоящее время это единственное промышленное производство синтетических смазочных материалов по данной технологии.

Смазочные материалы, полученные по технологии GTL, обладают отличной стойкостью к окислению, высокой температурой вспышки и низкой испаряемостью. Их можно использовать в высоконагруженных малообъемных моторах легковых автомобилей, имеющих высокую мощность.

Несмотря на актуальность производства синтетических углеводородов по GTL-технологии, массового распространения она пока не получила, что связано с высокими капиталовложениями в строительство и эксплуатацию производства и его высоким энергопотреблением. В России прово-

дится большое число научных исследований, направленных на снижении затрат энергетических и материальных ресурсов данной технологии. В большинстве работ процесс получения жидких углеводородов из метана осуществляется через стадию образования метанола или диметилового эфира^{34–36}.

Научные исследования по созданию эффективных промышленных технологий получения синтетических масел, соответствующих потребностям современного рынка, активно продолжают, поскольку увеличение объема производства качественных синтетических моторных масел имеет важное значение как для обеспечения российского рынка, чтобы свести к минимуму зависимость от импорта, так и для роста экспортных поставок.

Литература

1. Статистика рынка синтетических смазочных материалов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://exactitudeconsultancy.com/ru/отчеты/4233/рынок-синтетических-смазочных-материалов/> [Дата обращения 24.03.2024].
2. Рынок синтетических масел в поисках рецептов, сырья и технологий [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://magazine.sibur.ru/publication/trends/rynok-sinteticheskikh-masel-v-poiskakh-retseptov-syrya-i-tekhnologiy/?sphrase_id=1648220

References

1. Synthetic lubricants market statistics: <https://exactitudeconsultancy.com/ru/отчеты/4233/rynok-sinteticheskikh-smazochnyh-materialov/> (accessed 24.03.2024)
2. Synthetic oils market in search of recipes, raw materials and technologies: https://magazine.sibur.ru/publication/trends/rynok-sinteticheskikh-masel-v-poiskakh-retseptov-syrya-i-tekhnologiy/?sphrase_id=1648220&ysclid=lvs4qe6syf581642284 (accessed 24.03.2024)

&ysclid=lv4qe6syf581642284 [Дата обращения 24.03.2024].

3. Рахманкулов Д.Л., Долматов Л.В., Ольков П.Л., Аглиуллин А.Х. Товароведение нефтяных продуктов. Том 3. Моторные масла. – М.: Интер, 2006. – 312 с.
4. Макарян И.А., Седов И.В. Рыночный потенциал промышленных технологий получения синтетических основ моторных масел // Рос. хим. ж. – 2020. – Т.64, №1. – С.93-112.
5. Белов П.С., Виппер А.Б., Заворотный В.А., Коренев К.Д., Лашхи В.Л. Производство и применение моторных масел на синтетической основе. – М.: ЦНИИ-ИТЭнефтехим, 1979. – 45 с.
6. Chamberlin W.B. Performance of Synthetic Engine Oils // Lubrication Engineering. – 1979. – V.35, №2. – Pp.80-87.
7. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение / под ред. В.М. Школьников. – М.: Техинформ, 1999. – 596 с.
8. Цветков О.Н., Чагина М.А., Школьников В.М. Полиальфаолефиновые масла. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1985. – 67 с.
9. Цветков О.Н. Технология полиальфаолефиновых масел // Мир нефтепродуктов. – 2003. – №2. – С. 24-26.
10. Капустин В.М., Тонконогов Б.П., Фукс И.Т. Технология переработки нефти. Ч.3. Производство нефтяных смазочных материалов. – М.: Химия, 2014. – 328 с.
11. Wang X.-H., Yu T.-Y., Huang Y.-Q., Sui X., Zhang U., Gao F. Production of lubricating base oil using a moist $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst // Petroleum Science and Technology. – 2007. – V.25. – Pp.891-897.
12. Peratello S., Molinari S., Belussi G., Perego C. Olefins oligomerization: thermodynamics and kinetics over a mesoporous silica-alumina // Catalysis Today. – 1999. – V.52, №2-3. – Pp.271-277.
13. Максимов А.Л., Куликов А.Б., Пугачева А.А., Вилесов А.С., Смирнов М.Б., Галкина Е.В., Решетников Д.М., Дзюбенко А. А. Олигомеризация высших α -олефинов на катализаторах, содержащих перфторированный сополимер Ф-4СФ // Нефтехимия. – 2014. – Т.54, №2. – С.122-130.
14. Матковский П.Е., Старцева Г.П., Чуркина В.Я., Кнерельман Е.И., Давыдова Г. И. Олигомеризация децена-1 под действием каталитических систем Al-активатор алюминия-RCl, Al-RCl // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2008. – Т.50, №11. – С.2001-2015.
15. Nifant'ev I.E., Vinogradov A.A., Vinogradov A.A., Bezzubov S.I., Ivchenko P.V. Catalytic oligomerization of α -olefins in the presence of two-stage activated zirconocene catalyst based on 6,6-dimethylfulvene 'dimer' // Mendelev Comm. – 2017. – V.27, №1. – Pp.35-37.
16. Nifant'ev I., Vinogradov A., Vinogradov A., Karchevsky S., Ivchenko P. Experimental and Theoretical Study of Zirconocene-Catalyzed Oligomerization of 1-Octene // Polymers. – 2020. – V.12, №7. – P.1590.
17. Мамедъяров М.А. Химия синтетических масел. – Л.: Химия, 1989. – 240 с.
18. Цветков О.Н., Топорищева Р.И., Колесова Г.Е., Черемискин А.Л. Оработка синтеза полиальфаолефинов в опытном реакторе проточного типа // Мир нефтепродуктов. – 2011. – №7. – С.19-22.
3. Rakhmankulov D.L., Dolmatov L.V., Ol'kov P.L., Agliullin A.H. *Tovarovedenenie nefityanykh produktov. Tom 3. Motornye masla* [Commodity science of petroleum products. Volume 3. Engine oils]. Moscow, Inter Publ., 2006, 312 p.
4. Makaryan I.A., Sedov I.V. *Rynochnyi potentsial promyshlennykh tekhnologiy polucheniya sinteticheskikh osnov motornykh masel* [The market potential of industrial technologies for the production of synthetic motor oil bases]. *Ros. khim. zh.* [Ros. chem. zh.], 2020, vol.64, no.1, pp.93-112.
5. Belov P.S., Vipper A.B., Zavorotnyi B.A., Korenev K.D., Lashkhi V.L. *Proizvodstvo i primenenie motornykh masel na sinteticheskoy osnove* [Production and application of synthetic-based motor oils]. Moscow, CNIITeneftkhim Publ., 1979, 45 p.
6. Chamberlin W.B. [Performance of Synthetic Engine Oils]. *Lubrication Engineering*, 1979, vol.35, no.2, pp.80-87.
7. Shkol'nikov V.M. *Topliva, smazochnye materialy, tekhnicheskie zhidkosti. Assortiment i primenenie* [Fuels, lubricants, technical fluids. The range and application. Guide]. Moscow, Tekhinform Publ., 1999, 596 p.
8. Tsvetkov O.N., Chagina M.A., Shkol'nikov V.M. *Polial'faolefinovye masla* [Polyalphaolefin oils]. Moscow, CNIITeneftkhim Publ., 1985, 67 p.
9. Tsvetkov O.N. *Tekhnologiya polial'faolefinovykh masel* [Technology of polyalphaolefin oils]. *Mir nefteproduktov* [The world of petroleum products], 2003, no.2, pp.24-26.
10. Kapustin V.M., Tonkonogov B.P., Fuks I.T. *Tekhnologiya pererabotki nefiti. Ch.3. Proizvodstvo nefityanykh smazochnykh materialov* [Oil refining technology. P.3. Production of petroleum lubricants]. Moscow, Khimiya Publ., 2014, 328 p.
11. Wang X.-H., Yu T.-Y., Huang Y.-Q., Sui X., Zhang U., Gao F. [Production of lubricating base oil using a moist $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst]. *Petroleum Science and Technology*, 2007, vol.25, pp.891-897.
12. Peratello S., Molinari S., Belussi G., Perego C. [Olefins oligomerization: thermodynamics and kinetics over a mesoporous silica-alumina]. *Catalysis Today*, 1999, vol.52, no.2-3, pp.271-277.
13. Maksimov A.L., Kulikov A.B., Pugacheva A.A., Vilesov A.S., Smirnov M.B., Galkina E.V., Reshetnikov D.M., Zvinchuk A.A. [Oligomerization of higher α -olefins over catalysts containing an f-4sf perfluorinated copolymer]. *Petroleum Chemistry*, 2014, vol.54, no.2, pp.120-127.
14. Matkovskiy P.E., Startseva G.P., Churkina V.Ya., Knerel'Man E.I., Davydova G.I., Vasil'eva L.P., Yarullin R.S. [Oligomerization of 1-decene under the action of catalytic systems based on al-aluminum activator-rcl and Al-RCL]. *Polymer Science, Series A*, 2008, vol.50, no.11, pp.1175-1186.
15. Nifant'ev I.E., Vinogradov A.A., Vinogradov A.A., Bezzubov S.I., Ivchenko P.V. [Catalytic oligomerization of α -olefins in the presence of two-stage activated zirconocene catalyst based on 6,6-dimethylfulvene 'dimer']. *Mendelev Communications*, 2017, vol.27, no.1, pp.35-37.
16. Nifant'ev I., Vinogradov A., Vinogradov A., Karchevsky S., Ivchenko P. [Experimental and Theoretical Study of Zirconocene-Catalyzed Oligomerization of 1-Octene]. *Polymers*, 2020, vol.12, no.7, p.1590.

19. Цветков О.Н., Максимов А.Л., Топорищева Р.И., Колесова Г.Е., Черемискин А.Л. Катионная олигомеризация октеновой фракции в проточных условиях // Нефтехимия. – 2019. – Т. 59, №6. – С. 719-724.
20. Белов Г.П. Каталитический синтез высших олефинов из этилена // Катализ в промышленности. – 2014. – №3. – С.13-19.
21. Белов Г.П., Матковский П.Е. Технологии получения высших линейных α -олефинов // Нефтехимия. – 2010. – Т.50, №4. – С.296-302.
22. Зарипов И.Р., Шепелин В.А., Саяхов М.Д., Харлампи Х.Э. Развитие сырьевой базы каталитических процессов получения синтетических масел на основе высших α -олефинов // Каучук и резина. – 2017. – Т.76, №6. – С.398-401.
23. Матковский П.Е., Алдошин С.М., Троицкий В.Н., Старцева Г.П., Чуркина В.Л., Яруллин Р.С. Смирнов М.Н., Борисов А.А. Получение биодизельного топлива, глицерина и децена-1 из растительных масел. – Казань: ООО «Издательско-полиграфический центр Экспресс», 2006. – 72 с.
24. Taif Lubricants: стать лидером в премиум-сегменте синтетических масел России [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://realnoevremya.ru/articles/277283-ooo-taif-sm---edinstvennyy-v-rf-proizvoditel-polialfaolefinovyh-masel?erid=Pb3XmBtzt6BWnsP3KLrEo8GpstK3GF7mc1oCpea&ysclid=lvmc1b8qv8461904067> [Дата обращения 24.03.2024].
25. «Газпром нефть» перейдет на полный цикл производства российских синтетических масел [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.gazprom-neft.ru/press-center/news/gazprom-neft-pereydet-na-polnyy-tsikl-proizvodstva-rossiyskikh-sinteticheskikh-masel/> [Дата обращения 24.03.2024].
26. Алиева Ф.Х., Мамедъяров М.А. Химическая модификация эфиров алкенилтантарных кислот // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. – 2008. – №3-4 (35-36). – С.154-163.
27. Сибур начал выпуск уникальной малотоннажной химии [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://magazine.sibur.ru/publication/prod_and_services/sibur-nachal-vypusk-unikalnoy-malotonnazhnoy-khimii/ [Дата обращения 24.03.2024].
28. Плаксунова С.Л., Иванова Е.К., Серебряков Б.Р., Школьников В.М. Синтетические смазочные масла на основе алкилбензолов // Химическая промышленность. – 1983. – №6. – С.328-332.
29. Матковский П.Е., Старцева Г.П., Чуркина В.Я., Алдошин С.М., Троицкий В.Н., Савченко В.И., Хананов Р.Г., Демидов М.А., Шамсутдинов В.Г., Ильясов Г.Л., Яруллин Р.С., Михайлович Дж., Иотанович К., Матковский П.Е. Научные основы и технологическое оформление процесса получения синтетических олигоденовых масел для автомобильного транспорта // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т.13, №6. – С.787-791.
30. Мустакимов Э.Р., Чиркунов Э.В., Харлампи Х.Э. Алкилирование ароматических углеводородов высшими α -олефинами на модифицированной природной глине // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. – 2003. – Т.46, №1. – С.53-56.
17. Mamed'yarov M.A. *Khimiya sinteticheskikh masel* [The world of petroleum products]. Leningrad, Khimiya Publ., 1989, 240 p.
18. Tsvetkov O.N., Toporishcheva R.I., Kolesova G.E., Cheremiskin A.L. *Otrabotka sinteza polial'faolefinov v opytnom reaktore protochnogo tipa* [Working out the synthesis of polyalphaolefins in an experimental flow-type reactor]. *Mir nefteproduktov* [The world of petroleum products], 2011, no.7, pp.19-22.
19. Tsvetkov O.N., Maksimov A.L., Toporishcheva R.I., Kolesova G.E., Cheremiskin A.L. [Cationic oligomerization of octene fraction under flow conditions]. *Petroleum Chemistry*, 2019, vol.59, no.11, pp.1264-1268.
20. Belov G.P. *Kataliticheskiy sintez vysshikh olefinov iz etilena* [Catalytic synthesis of higher olefins from ethylene]. *Kataliz v promyshlennosti* [Catalysis in industry], 2014, no.3, pp.13-19.
21. Belov G.P., Matkovsky P.E. [Processes for the production of higher linear α -olefins]. *Petroleum Chemistry*, 2010, vol.50, no.4, pp.283-289.
22. Zaripov I.R., Shepelin V.A., Sayakhov M.D., Kharlampidi Kh.E. *Razvitie syr'evoy bazy kataliticheskikh protsessov polucheniya sinteticheskikh masel na osnove vysshikh α -olefinov* [Development of the raw material base of catalytic processes for the production of synthetic oils based on higher α -olefins]. *Kauchuk i rezina* [Caoutchouc and rubber], 2017, no.6, pp.398-401.
23. Matkovskiy P.E., Aldoshin S.M., Troietskiy V.N., Startseva G.P., Churkina V.L., Yarullin R.S. Smirnov M.N., Borisov A.A. *Poluchenie biodizel'nogo topliva, glicerina i detsena-1 iz rastitel'nykh masel* [Production of biodiesel, glycerin and decene-1 from vegetable oils]. *Kazan, Ekspress Publ.*, 2006, 72 p.
24. *Taif Lubricants: stat' liderom v premium-segmente sinteticheskikh masel Rossii* [Taif Lubricants: to become a leader in the premium segment of synthetic oils in Russia]. <https://realnoevremya.ru/articles/277283-ooo-taif-sm---edinstvennyy-v-rf-proizvoditel-polialfaolefinovyh-masel?erid=Pb3XmBtzt6BWnsP3KLrEo8GpstK3GF7mc1oCpea&ysclid=lvmc1b8qv8461904067> (accessed 24.03.2024).
25. «Gazprom нефть» перейдет на полный цикл производства российских синтетических масел [Gazprom Neft will switch to a full production cycle of Russian synthetic oils]. <https://www.gazprom-neft.ru/press-center/news/gazprom-neft-pereydet-na-polnyy-tsikl-proizvodstva-rossiyskikh-sinteticheskikh-masel/> (accessed 24.03.2024)
26. Alieva F.H., Mamed'yarov M.A. *Khimicheskaya modifikatsiya efirov alkenilyantarnykh kislot* [Chemical modification of alkenylantanic acid esters]. *Protsessy neftekhimii i neftepererabotki* [Petrochemical and refining processes], 2008, no.3-4 (35-36), pp.154-163.
27. *Sibur nachal vypusk unikal'noy malotonnazhnoy khimii* [Sibur has launched the production of unique low-tonnage chemicals]. https://magazine.sibur.ru/publication/prod_and_services/sibur-nachal-vypusk-unikalnoy-malotonnazhnoy-khimii/ (accessed 24.03.2024)
28. Plaksunova S.L., Ivanova E.K., Serebryakov B.R., Shkol'nikov V.M. *Sinteticheskie smazochnye masla na osnove alkilbenzolev* [Synthetic lubricating oils based on alkylbenzenes]. *Khimicheskaya promyshlennost'* [Chemical industry], 1983, no.6, pp.328-332.

31. Патент №2209201С1 РФ. Способ совместного получения линейных алкилбензолов и синтетического масла. / Серебряков Б.Р., Плаксунова С.Л., Мехтиева В.Л., Плаксунов Т.К. // Оpubл. 27.07.2003.
32. Патент №2184768 РФ. Способ получения низкозастывающей основы синтетического смазочного масла / Аптекман А.Г., Беклемышев В.И., Болгов В.Ю., Махонин И.И., Крянев Д.Ю., Селезнев А.Г., Юрьев В.М. // Оpubл. 10.07.2002.
33. Кузнецов Н.А. Повышение качества моторных масел. – М.: ВНИИ НП, 1988. – 95 с.
34. Лачугин И.Г., Шевцов А.П., Маринченко А.Г., Аристов И.В., Ендовицкий Д.А., Попов В.Н., Хохлов В.Ю., Хохлова О.Н., Семенов В.Ф. GTL-производство: основы и перспективы // Вестник ВГУ, Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2011. – №2. – С.27-36.
35. Мордкович В.З., Синева Л.В., Кульчаковская Е.В., Асалиева Е. Ю. Четыре поколения технологии получения синтетического жидкого топлива на основе синтеза Фишера-Тропша // Катализ в промышленности. – 2015. – №5. – С.23-45.
36. Данилов А.Д., Антонюк С.Н. Зарождение и развитие технологий переработки природного газа в химические продукты // Нефтегазохимия. – 2023. – №3-4. – С.15-21.
29. Matkovskii P.E., Startseva G.P., Churkina V.Ya., Aldoshin S.M., Troitskiy V.N., Savchenko V.I., Khannanov R.G., Demidov M.A., Shamsutdinov V.G., Il'yasov G.L., Yarullin R.S., Mikhaylovich Dzh., Iotanovich K., Matkovskiy P.E. *Nauchnye osnovy i tekhnologicheskoe oformlenie protsessa polucheniya sinteticheskikh oligodecenovykh masel dlya avtomobil'nogo transporta* [Scientific foundations and technological design of the process of obtaining synthetic oligodecene oils for motor transport]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya* [Chemistry for sustainable development], 2005, vol.13, no.6, pp.787-791.
30. Mustakimov E.R., Chirkunov E.V., Kharlampidi Kh.E. *Alkilirovanie aromaticeskikh uglevodorodov vysshimi α -olefinami na modifitsirovannoy prirodnoy gline* [Alkylation of aromatic hydrocarbons with higher α -olefins on modified natural clay]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Chem Chem Tech], 2003, vol.46, no.1, pp.53-56.
31. Serebryakov B.R., Plaksunova S.L., Mekhtieva V.L., Plaksunov T.K. *Sposob sovmestnogo polucheniya lineynykh alkilbenzolev i sinteticheskogo masla* [A method for the joint production of linear alkylbenzenes and synthetic oil]. Patent RF no.2209201C1, 2003.
32. Aptekman A.G., Beklemyshev V.I., Bolgov V.Yu., Makhonin I.I., Kryanev D.Yu., Seleznev A.G., Yuryev V.M. *Sposob polucheniya nizkozastyvayushchey osnovy sinteticheskogo smazochnogo masla* [A method for obtaining a low-hardening base of synthetic lubricating oil]. Patent RF, no.2184768, 2002.
33. Kuznetsov N.A. *Povyshenie kachestva motornykh masel* [Improving the quality of motor oils]. Moscow, VNT NC Publ., 1988, 95 p.
34. Lachugin I.G., Shevtsov A.P., Marinchenko A.G., Aristov I.V., Endovitskiy D.A., Popov V.N., Khokhlov V.Yu., Khokhlova O.N., Selemenev V.F. *GTL-proizvodstvo: osnovy i perspektivy* [GTL-production: fundamentals and prospects]. *Vestnik VGU, Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya* [Vestnik VGU, Series: Chemistry, Biology, Pharmacy], 2011, no.2, pp.27-36.
35. Mordkovich V.Z., Sineva L.V., Kul'chakovskaya E.V., Asalieva E.Yu. *Chetyre pokoleniya tekhnologii polucheniya sinteticheskogo zhidkogo topliva na osnove sinteza Fishera-Tropsha* [Four generations of technology for producing synthetic liquid fuels based on Fischer-Tropsch synthesis]. *Kataliz v promyshlennosti* [Catalysis in industry], 2015, no.5, pp.23-45.
36. Danilov A.D., Antonyuk S.N. *Zarozhdenie i razvitie tekhnologiy pererabotki prirodnogo gaza v khimicheskie produkty* [The origin and development of technologies for processing natural gas into chemical products]. *Neftegazokhimiya* [Petrochemistry], 2023, no.3-4, pp.15-21.

В. С. Кадырлы (д.ф.х., в.н.с.), М. Д. Ибрагимова (д.х.н., проф., зав. отд.)

СИНТЕЗ ЭФИРОВ НОРБОРНЕН КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ В ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

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

Министерства науки и образования Азербайджанской Республики,

отдел «Мономеры, олигомеры и катализ»

Республика Азербайджан, AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: qedirlivusale@mail.ru

V. S. Kadyrly, M. D. Ibragimova

SYNTHESIS OF ESTERS OF NORBORNENE CARBOXYLIC ACID IN THE PRESENCE OF DEEP EUTECTIC SOLVENTS

Y. H. Mamedaliyev's Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education

30, Khojaly ave. 30, AZ1025, Baku, Republic of Azerbaijan; e-mail: nkpi@nkpi.az

В обзоре приводятся литературные данные о применении глубоких эвтектических растворителей, которые по многим параметрам отвечают требованиям «зеленой» химии, в области синтеза эфиров норборнен карбоновой кислоты. Показаны перспективы использования этих растворителей в реакции Дильса-Альдера при синтезе эфиров норборнен карбоновых кислот. Обладая высокой энергией напряжения, эфиры норборнен карбоновых кислот характеризуются комплексом свойств, важных как в фундаментальном, так и в практическом отношении. Кинетические исследования органических реакций с участием глубоких эвтектических растворителей во многих случаях дают наилучшие результаты по скорости реакции, селективности и выходу. Представлены важнейшие современные исследования в синтезе эфиров норборнен карбоновой кислоты в присутствии глубоких эвтектических растворителей. В целом эти растворители обладают огромным потенциалом использования не только в сфере синтеза, но и во многих других областях.

Ключевые слова: глубокие эвтектические растворители; реакция Дильса-Альдера; эфиры норборнен карбоновой кислоты

The review provides literature data on the use of a new class of solvents, deep eutectic solvents, in the field of synthesis of norbornene carboxylic acid esters, which in many respects meet the requirements of "green" chemistry. The prospects for using these solvents in the Diels-Alder reaction in the synthesis of esters of norbornene carboxylic acid are shown. Possessing high voltage energy, compounds of this type, such as esters of norbornene carboxylic acids, are characterized by a set of properties that are important both fundamentally and practically. Kinetic studies of organic reactions involving deep eutectic solvents in many cases provide the best results in terms of reaction rate, selectivity and yield. The review also noted that research has shown that these eutectic solvents increase reaction rates. The review provides a fairly comprehensive overview of the most important modern research in the synthesis of esters of norbornene carboxylic acid in the presence of deep eutectic solvents. Overall, these solvents have enormous potential for use not only in synthesis but also in many other fields.

Keywords: deep eutectic solvents; Diels-Alder reaction; ester of norbornene carboxylic acid.

Реакция Дильса-Альдера, одна из самых распространенных и хорошо изученных реакций в органической химии, широко используется для синтеза функциональных материалов, природных продуктов и уникальных топологических полимеров. В большинстве химических реакций растворители играют важную роль как исследованиях в

небольших лабораториях так и крупномасштабных промышленных процессах. Свойства растворителя (например, диэлектрическая проницаемость, температура кипения, давление паров) могут сильно влиять на ход реакций: изменять растворимость реагентов или продуктов, облегчать желаемые пути реакции и позволять контролировать температуру реакции. Растворители могут оказывать значительное влияние также на ста-

Дата поступления 29.01.24

бильность химического процесса, и в настоящее время существует большой интерес к альтернативным системам растворителей, которые могут обеспечить более чистые процессы. Таким образом, выбор растворителя является важной частью оптимизации многих реакций.

В начале 2000-х годов был получен новый тип растворителей, названный «глубокие эвтектические растворители», (ГЭР) которые по многим физико-химическим свойствам были близки к ионным жидкостям. Как правило, ГЭР получают термическим смешиванием двух или более компонентов с образованием эвтектической смеси, которая имеет температуру плавления ниже, чем температура плавления отдельных компонентов. ГЭР характеризуются более низкими температурами плавления, чем отдельные компоненты, входящие в состав. Свойства ГЭР подобны свойствам ионных жидкостей при комнатной температуре, но главное отличие от ионных жидкостей состоит в том, что ГЭР содержат в качестве основного компонента мочевины, амид, полиольный фрагмент. Благодаря низкому давлению пара, негорючести, термической и химической стабильности, нетоксичности, биоразлагаемости, возможности повторного использования и низкой стоимости растворители глубокой эвтектики оцениваются как экологически чистая и устойчивая среда в различных областях химических исследований (главным образом в органическом синтезе и катализе) ¹⁻³.

В настоящее время методы извлечения ионных жидкостей в основном включают вакуумную перегонку, мембранное разделение и экстракцию. Однако эти методы имеют такие недостатки, как высокое потребление ресурсов или нацеленность только на конкретные объекты без универсальности, что не может быть полностью распространено на промышленное производство. Важно отметить, что ГЭР имеют больше преимуществ, чем ионные жидкости, такие как удобная очистка, низкая цена, хорошая биоразлагаемость и биосовместимость. Подготовка ГЭР для приготовления ката-

лизаторов более гибкая, и их эксплуатация проще, чем у ионных жидкостей. Поэтому ГЭР более перспективны в промышленности, чем ионные жидкости и могут быть использованы в качестве заменителей последних в области приготовления катализаторов ⁴.

Первое сообщение о ГЭР было представлено А.П. Абботтом в 2003 г. Было отмечено, что эти растворители представляют собой как минимум двухкомпонентные и легко растворимые смеси, образующиеся за счет водородных связей ^{5, 6}. Один компонент является акцептором водородной связи (обычно соль четвертичного аммония или металла), а второй компонент является донором водородной связи. В данной работе был сделан вывод, что при образовании эвтектических смесей температурно-зависимое увеличение проводимости и снижение температуры плавления происходят из-за взаимодействия молекул мочевины с хлоридом холина. Использование ГЭР в реакциях циклоприсоединения Дильса-Альдера показывает большое разнообразие акцепторов и доноров водородных связей в различных соотношениях ^{7, 8}.

А. С. Нагаре и А. Кумар синтезировали метиловый эфир норборнен карбоновой кислоты с выходом 65–79 % по реакции Дильса-Альдера циклопентадиена с метилакрилатом при 80–90 °С с использованием бинарных и тройных смесей мочевины или метилированной мочевины с углеводами (схема 1), а также провели кинетические исследования и отметили, что эти эвтектические растворители увеличивают скорость реакции.

Авторы показали, что константы скорости реакции сильно зависят от количества мочевины в смеси углеводов. Сделан вывод, что наилучшая корреляция зависит от вязкости растворителя, что подтверждают предыдущие работы авторов ^{9, 10}.

Далее Кумар и его коллеги провели реакцию Дильса-Альдера циклопентадиена с метилакрилатом, используя пригодный для повторного использования и высоковязкий растворитель на ос-

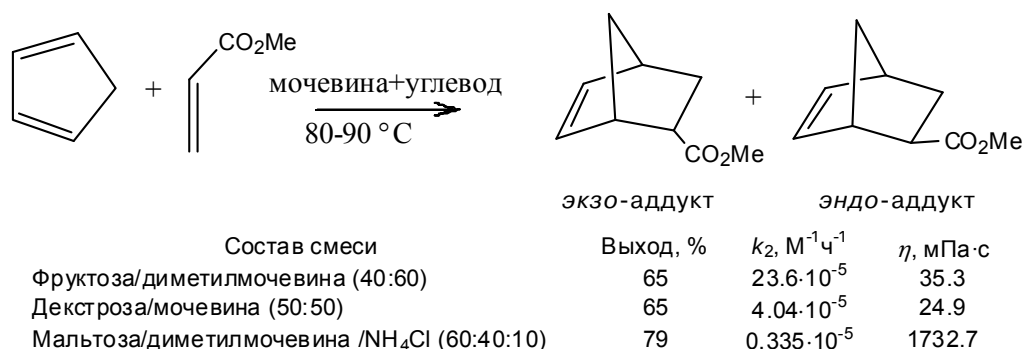


Схема 1. Синтез метилового эфира норборнен карбоновой кислоты реакцией Дильса-Альдера метилакрилата с циклопентадиеном из бинарных и тройных бинарных смесей с карбамидными углеводами

нове углеводов, кислот, органических кетонов и перенасыщенной (~ 18% по массе) воды.

Константа скорости второго порядка ($k_2, 7.92 \cdot 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$), определенная для реакции при комнатной температуре, примерно в 26 раз превышает полученную для той же реакции в водной среде. Примечательно, что реакцию циклоприсоединения метилакрилата с цикlopentадиеном можно проводить и с использованием в качестве растворяющей среды эвтектических смесей углеводов; однако, для перехода этих смесей в жидкое состояние необходимы более высокие температуры ($>85^\circ \text{C}$) ¹¹.

Описано влияние ГЭР биологического происхождения на соотношение *эндо*-/*экзо*-продуктов реакции Дильса-Альдера цикlopentадиена и акрилатов (схема 2). Было показано, что глубокие эвтектические растворители, содержащие рацемический и оптически обогащенный акцептор водородной связи, приготовленные из сырого глицерина, более эффективны, чем органические растворители или ионные жидкости, а более высокие выходы и селективность достигаются при проведении реакций циклоприсоединения в присутствии этих растворителей. Установлено, что более высокие выходы и *эндо*-селективность достигаются при использовании молочной кислоты в качестве донора водородной связи в эвтектичес-

ких смесях. Однако прямой связи между хиральным окружением растворителя и селективностью не наблюдалось. Свежеперегнанный цикlopentадиен растворяли в глубоких эвтектических растворителях, добавляли этилакрилат или бутилакрилат и реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 72 ч. Проводили экстракцию диэтиловым эфиром и после удаления растворителя аддукт перегоняли в вакууме с получением композиции, состоящей из смесей *эндо*-/*экзо*-. ГЭР повторно использовали дважды в одной и той же реакции с эквивалентным выходом и *эндоселективностью* после промывки гексаном/эфиром. Эфиры норборненкарбоновой кислоты синтезированы с выходами 56–89 % в зависимости от природы глубокого эвтектического растворителя и используемого диенофила. Соотношения *эндо*-/*экзо*-изомеров определяли методом GC-FID анализа ¹².

В статье ¹³ описано сравнительное изучение скоростей и эффективности реакций циклоприсоединения Дильса-Альдера между гидрофильными диеноподобными цикlopentадиенами и диенофилоподобными двойными связями в растворяющих средах различной полярности (схема 3). Установлено, что выход циклоаддукта для каждого диенофила увеличивается с увеличением полярности растворителя (гексан < дихлорме-

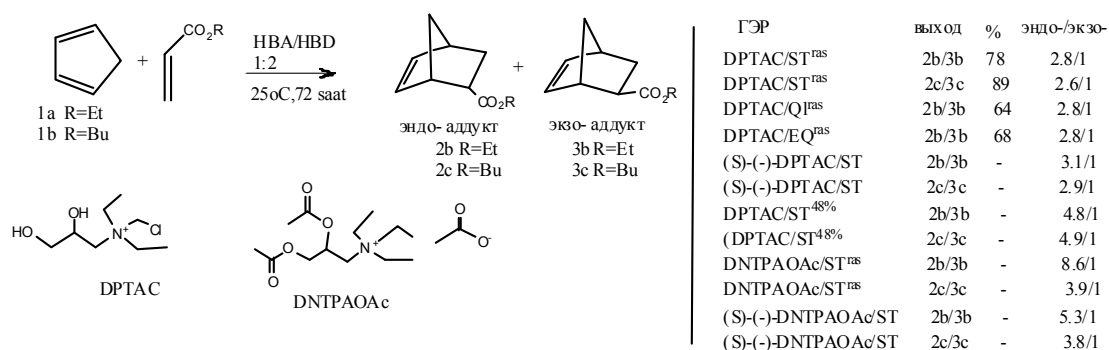


Схема 2. Синтез метилового эфира норборненкарбоновой кислоты по реакции цикlopentадиена и алкилакрилатов в присутствии ГЭР

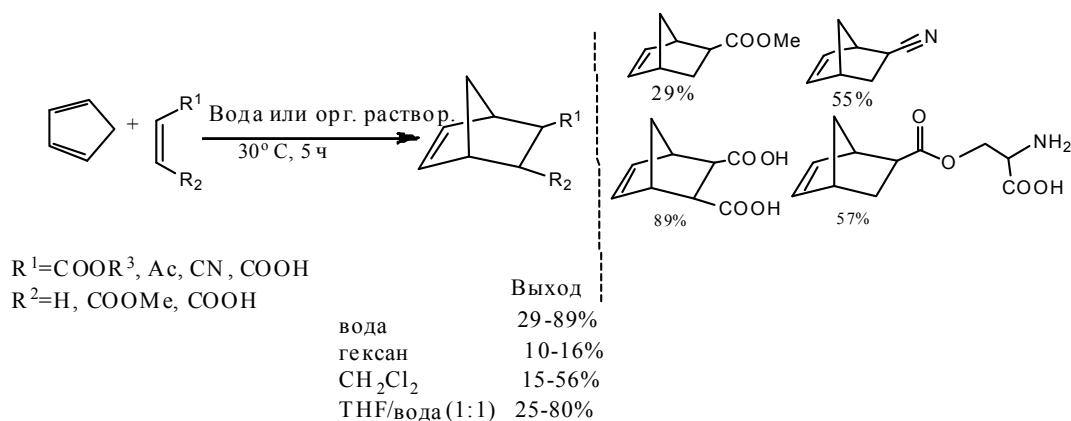


Схема 3. Реакция Дильса-Альдера в различных растворителях

тан<ТГФ-вода<вода) и с сольвофильностью диенофила. В ходе исследований также изучалось влияние присутствия каталитического количества воды в органических растворителях (дихлорметану и ТГФ) и была отмечена эффективность участия каталитического количества воды. Согласно этим результатам, увеличение скорости реакции Дильса-Альдера в водной среде по сравнению с обычными органическими растворителями объяснялось совместным действием гидрофобного эффекта и эффекта водородных связей. Об эффекте водородной связи ранее сообщил Доминго, а каталитический эффект воды во внутримолекулярной реакции Дильса-Альдера был объяснен с помощью теории функционала плотности (DFT) ¹⁴. Согласно теоретическим расчетам, присутствие воды является основным фактором стабилизации поляризованного переходного состояния за счет образования водородных связей с диенофилом, имеющим внутренний дефицит электронов.

Литература

1. Hansen B.B., Spittle S., Chen B., Poe D., Zhang Y., Klein J.M., Horton A., Adhikari L., Zelovich T., Doherty B.W. Deep eutectic solvents: A review of fundamentals and applications // *Chem. Rev.* – 2021. – №121. – Pp.1232-1285.
2. Liu P., Hao J.-W., Mo L.-P., Zhang Z.-H. Recent advances in the application of deep eutectic solvents as sustainable media as well as catalysts in organic reactions // *RSC Adv.* – 2015. – №5. – Pp.48675-48704.
3. Khandelwal S., Tailor Y.K., Kumar M. Deep eutectic solvents (DESS) as eco-friendly and sustainable solvent/catalyst systems in organic transformations // *J. Mol. Liq.* – 2016. – №215. – Pp.345-386.
4. Zhang H., Vicent-Luna J. M., Tao S., Calero S., Jimenez Rioboo R. J., Ferrer M. L., del Monte F., Gutierrez M. C. Transitioning from Ionic Liquids to Deep Eutectic Solvents // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. – 2022. – №10(3). – Pp.1232-1245.
5. Abbott A. P., Capper G., Davies D. L., Rasheed R. K., Tambyrajah V. Novel Solvent Properties of Choline Chloride/Urea Mixtures // *Chem. Commun.* – 2003. – №9. – Pp.70-71.
6. Abbott A. P., Boothby D., Capper G., Davies D. L., Rasheed R. K. Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – №126. – Pp.9142-9147.
7. Imperato G., Eibler E., Niedermaier J., König B. Low-Melting Sugar-Urea-Salt Mixtures as Solvents for Diels-Alder Reactions // *Chem. Commun.* – 2005. – №9. – Pp.1170-1172.
8. Marullo S., Meli A., D'Anna F. A Joint Action of Deep Eutectic Solvents and Ultrasound to Promote Diels-Alder Reaction in a Sustainable Way // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2020. – №8. – Pp.4889-4899.
9. Nagare A.S., Kumar A. Eutectic mixture-directed kinetics of Diels-Alder reaction // *Indian J. Chem. Sect. A.* – 2011. – №50. – Pp.788-792.

В обзоре ¹⁵ представлены важные достижения в области изучаемых с 2010 года реакций Дильса-Альдера, включая синтез эфиров норборненкарбоновых кислот. Обсуждаются различные экологически чистые системы растворителей, а именно, растворители биологического происхождения, глубокие эвтектические растворители, вода, а также системы, содержащие наряду с органическими растворителями каталитические количества воды. В обзоре также рассмотрены масштаб, эффективность, селективность и механизм реакции, а также стабильность, преимущества и ограничения этих реакционных сред.

Таким образом, представленный выше обзор результатов исследований позволяет сделать вывод, что исследования в этой области продолжают быстро развиваться, а поиск и разработка новых растворителей, а также катализаторов для использования в реакциях Дильса-Альдера остаются актуальными.

References

1. Hansen B.B., Spittle S., Chen B., Poe D., Zhang Y., Klein J.M., Horton A., Adhikari L., Zelovich T., Doherty B.W. [Deep eutectic solvents: A review of fundamentals and applications]. *Chem. Rev.*, 2021, no.121, pp.1232-1285.
2. Liu P., Hao J.-W., Mo L.-P., Zhang Z.-H. [Recent advances in the application of deep eutectic solvents as sustainable media as well as catalysts in organic reactions]. *RSC Adv.*, 2015, no.5, pp.48675-48704.
3. Khandelwal S., Tailor Y.K., Kumar M. [Deep eutectic solvents (DESS) as eco-friendly and sustainable solvent/catalyst systems in organic transformations]. *J. Mol. Liq.*, 2016, no.215, pp.345-386.
4. Zhang H., Vicent-Luna J. M., Tao S., Calero S., Jimenez Rioboo R. J., Ferrer M. L., del Monte F., Gutierrez M. C. [Transitioning from Ionic Liquids to Deep Eutectic Solvents]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2022, no.10(3), pp.1232-1245.
5. Abbott A. P., Capper G., Davies D. L., Rasheed R. K., Tambyrajah V. [Novel Solvent Properties of Choline Chloride/Urea Mixtures]. *Chem. Commun.*, 2003, no.9, pp.70-71.
6. Abbott A. P., Boothby D., Capper G., Davies D. L., Rasheed R. K. [Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, no.126, pp.9142-9147.
7. Imperato G., Eibler E., Niedermaier J., König B. [Low-Melting Sugar-Urea-Salt Mixtures as Solvents for Diels-Alder Reactions]. *Chem. Commun.*, 2005, no.9, pp.1170-1172.
8. Marullo S., Meli A., D'Anna F. [A Joint Action of Deep Eutectic Solvents and Ultrasound to Promote Diels-Alder Reaction in a Sustainable Way]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2020, no.8, pp.4889-4899.
9. Nagare A.S., Kumar A. [Eutectic mixture-directed kinetics of Diels-Alder reaction]. *Indian J. Chem. Sect. A.*, 2011, no.50, pp.788-792.

10. Kumar A., Deshpande S.S. Experimental evidence to support viscosity dependence of rates of Diels-Alder reactions in solvent media // *J. Org. Chem.*– 2003.– №68.– Pp.5411-5414.
11. Nagare A.S., Manna A., Kumar A. Can a Diels-Alder reaction be accelerated in a supersaturated solvent at room temperature // *New J. Chem.*– 2016.– №40.– Pp.8355-8363.
12. Torres P., Balcells M., Canela-Garayoa, R. Effect of novel deep eutectic solvents on the *endo/exo* ratio of Diels-Alder reactions at room temperature // *ACS Omega*.– 2021.– V.6, №30.– Pp.19392-19399.
13. Shrinidhi A. Diels-Alder reaction with hydrophilic dienes and dienophiles // *Chemistry Select.*– 2016.– №1.– Pp.3016-3021.
14. Soto-Delgado J., Aizman A., Contreras R., Domingo L.R. On the catalytic effect of water in the intramolecular Diels-Alder reaction of quinone systems: A theoretical study // *Molecules*.– 2012.– №17.– Pp.13687-13703.
15. Maria I. L. Soares, Ana L. Cardoso, Teresa M.V.D. Pinho e Melo Diels-Alder Cycloaddition Reactions in Sustainable Media // *Molecules*.– 2022.– V.27, №14.– P.1304
10. Kumar A., Deshpande S.S. [Experimental evidence to support viscosity dependence of rates of Diels-Alder reactions in solvent media]. *J. Org. Chem.*, 2003, no.68, pp.5411-5414.
11. Nagare A.S., Manna A., Kumar A. [Can a Diels-Alder reaction be accelerated in a supersaturated solvent at room temperature]. *New J. Chem.*, 2016, no.40, pp.8355-8363.
12. Torres P., Balcells M., Canela-Garayoa R. [Effect of novel deep eutectic solvents on the *endo/exo* ratio of Diels-Alder reactions at room temperature]. *ACS Omega*, 2021, vol.6, no.30, pp.19392-19399.
13. Shrinidhi A. [Diels-Alder reaction with hydrophilic dienes and dienophiles]. *Chemistry Select.*, 2016, no.1, pp.3016-3021.
14. Soto-Delgado J., Aizman A., Contreras R., Domingo L.R. [On the catalytic effect of water in the intramolecular Diels-Alder reaction of quinone systems: A theoretical study]. *Molecules*, 2012, no.17, pp.13687-13703.
15. Maria I. L. Soares, Ana L. Cardoso, Teresa M.V.D. Pinho e Melo. [Diels-Alder Cycloaddition Reactions in Sustainable Media]. *Molecules*, 2022, vol.27, no.14, p.1304.

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

ПОЛУЧЕНИЕ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ВОДОИЗОЛИРУЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ С МИНЕРАЛИЗОВАННОЙ ВОДОЙ

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

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

² Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра прикладной экологии

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

³ Бауманская инженерная школа №1580

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

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

OBTAINING AND EFFECTIVENESS OF OIL-CONTAINING WATER-INSULATING COMPOSITIONS FOR FIELDS WITH MINERALIZED WATER

¹ Gubkin University

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

² Ufa State Petroleum Technological University

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

³ Bauman Engineering School No. 1580

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

На основе доступного эмульгатора (маслорастворимого «Неонола АФ9-6»), нефти и минерализованной воды может быть создан эмульсионный состав для потокоотклоняющей технологии и водоизоляционных работ. При отсутствии или низком содержании остаточной нефти в призабойной зоне пласта (ПЗП) последовательное закачивание оторочек нефти (нефтяного растворителя) и раствора эмульгатора или состава «нефть+эмульгатор» и, затем, минерализованной воды, приводит к образованию вязких эмульсий в ПЗП за счет энергии потока минерализованной воды. Для водоизоляции в водонасыщенных (без остаточной нефти) пластах рекомендуется применение состава «нефть+ «Неонол АФ9-6» с большим содержанием эмульгатора, образующего в ПЗП вязкие тампонажные эмульсии.

Ключевые слова: водоизоляция; маслорастворимый эмульгатор «Неонол АФ9-6»; минерализованная закачиваемая вода; нефть; потокоотклоняющая технология; призабойная зона пласта; эмульсия в пористой среде.

Based on an available emulsifier (oil-soluble «Neonol AF9-6»), oil and mineralized water, an emulsion composition for flow diversion technology and waterproofing work can be created. In the absence or low content of residual oil in the bottomhole formation zone (BZZ), sequential injection of oil rims (oil solvent) and an emulsifier solution or an «oil + emulsifier» composition and, then, mineralized water leads to the formation of viscous emulsions in the BZZ due to the energy of the flow of mineralized water. For waterproofing in water-saturated (without residual oil) formations, it is recommended to use the composition «oil + «Neonol AF9-6» with a high content of emulsifier, which forms viscous cement emulsions in the reservoir zone.

Key words: bottomhole formation zone; emulsion in a porous medium; oil, flow diverter technology; mineralized injected water; oil-soluble emulsifier «Neonol AF9-6»; water insulation.

Дата поступления 26.12.23

Использование пластовых флюидов (обычно минерализованной закачиваемой воды) в технологиях повышения нефтеотдачи пласта (ПНП), например в потокоотклоняющих технологиях (ПТ), имеет давнюю историю. На месторождениях с минерализованными закачиваемыми водами можно применять их в качестве компонента гели-и осадкообразующей технологии^{1,2} вместо раствора солей поли-валентных металлов¹, например при силикатно-щелочном заводнении³. Для предотвращения преждевременного внутрипластового образования осадков и гелей применяется буфер (оторочка) пресной воды. Если вода низкоминерализованная, то приходится специально закачивать растворы солей (например, хлорида кальция) для осаждения щелочных реагентов³.

Обычно минерализация пластовых и закачиваемых вод отрицательно сказывается на эффективности технологий полимерного и щелочного заводнения и т.п.^{1,4-6}. Для дисперсных систем минерализация воды также может отрицательно влиять на эффективность, т.к. ухудшается набухание глинистых частиц, полимеров и т.п. Основными методами повышения (сохранения) эффективности технологий ПНП является применение оторочек пресной воды (до и после основного состава для ПТ) и длительная промывка пласта пресной водой⁴.

В серии проведенных исследований в качестве пластовых флюидов для ПТ и обработки призабойных зон (ОПЗ), используется остаточная нефть в призабойной зоне пласта (ПЗП) нагнетательных скважин и закачиваемая минерализованная вода^{7,8}. За счет энергии потока закачиваемой минерализованной воды в ПЗП образуется вязкая эмульсия из остаточной нефти и минерализованной воды⁷, которую можно разрушить деэмульгатором⁸.

При длительном заводнении в результате многочисленных геолого-технических мероприятий (ГТМ) в скважине, действия пластовой микрофлоры, может происходить почти полное вытеснение и деградация остаточной нефти в ПЗП, что делает невозможным внутрипластовое образование из нее эмульсий для уменьшения приемистости принимающих пластов. Изменение температуры ПЗП (обычно при охлаждении закачиваемой водой) приводит к растрескиванию породы, на ПЗП влияют удары при спуско-подъемных операциях, кислотные обработки (распространенный тип ГТМ) и т.п. Таким образом, в ПЗП может и не содержаться необходимое количество остаточной нефти для внутрипластового образования эмульсий.

Второй проблемой является использование разработанных составов^{7,8} для водоизоляции в условиях водонасыщенных интервалов, связь с

которыми нефтенасыщенных интервалов имеется из-за внутрипластовых перетоков, негерметичности скважин или заколонных перетоков.

Целью настоящего исследования было выяснение возможности применения разработанных ранее составов^{7,8} в условиях недостаточного количества нефти в ПЗП и для водоизоляции водонасыщенных пластов.

Результаты и их обсуждение

В работе было проведено исследование составов для ОПЗ и водоизоляции на основе масло-растворимого «Неонол АФ9-6» (АФ-6), минерализованной воды из системы поддержания пластового давления (ППД) и нефти. В технологиях водоизоляции и ПНП желательна минимизировать количество дополнительно завозимых реагентов и максимально использовать закачиваемую воду из системы ППД и нефть, т.е. те вещества, которые всегда имеются на промысле.

В опытах использовали АФ-6 – оксиэтилированный изононилфенол со степенью оксиэтилирования, равной 6, производства АО «Нижнекамскнефтеоргсинтез», который растворяли смешиванием в изовязкозной модели нефти девонских пластов Сергеевского месторождения (плотность 850 кг/м³, вязкость 6.04 мПа·с).

В фильтрационных опытах использовали минерализованную (закачиваемую) воду (вязкость 1.22 мПа·с и плотность 1098 кг/м³) и изовязкозную модель нефти девонских пластов Сергеевского месторождения (смесь дегазированной и безводной нефти с очищенным керосином).

Пористые среды готовили из размолотого и промытого для удаления пыли гидрофильного кварцевого песка, которым набивали корпуса моделей пласта из нержавеющей стали (труба длиной около 26 см и диаметром 3.1 см). Модели пласта имели внутри винтовую нарезку (для предотвращения проскальзывания флюидов вдоль стенок) и крышки с вентилями высокого давления на обоих концах.

После забивки песком модели под вакуумом насыщали минерализованной водой и затем, через модели пласта фильтровали около 2 поровых объемов (п.о.) минерализованной воды, что было достаточно для стабилизации перепада давления. Затем в модель пласта закачивали 0.2 п.о. состава и опять фильтровали минерализованную воду.

Основной задачей эксперимента было исследование водоизоляционных свойств составов в отсутствии или при недостатке остаточной нефти. Поэтому для экспериментов использовали водонасыщенные модели пласта, не содержащие остаточной нефти. Проницаемость моделей пласта со-

ставляла около 4 мкм², что моделировало проницаемость трещин в ПЗП, а не обычной пористой среды угленосных (карбон) или девонских пластов, для которых характерна высокая минерализация закачиваемых и пластовых вод^{9, 10}.

Действие составов на проницаемость модели пласта оценивали по изменению фильтрационно-сопротивления (модели пласта):

$$R = (P_i / Q_i) / (P_1 / Q_1),$$

где R – фактор сопротивления;
 P_i и Q_i – текущие перепад давления и расход, соответственно;
 P_1 и Q_1 – установившиеся перепад давления и расход флюида при фильтрации до закачки раствора АФ-6, соответственно.

В случае установившейся фильтрации:

$$R = R_{ост.} = k_1 / k_2,$$

где $R_{ост.}$ – остаточный фактор сопротивления;
 k_1 и k_2 – значения проницаемости пористой среды до и после воздействия, соответственно.

Для характеристики фильтрационных свойств использовали $R_{ост.}$ и максимальный фактор сопротивления ($R_{мак.}$). Применение фактора сопротивления R позволяет учитывать не только рост перепада давления, а и изменение скорости фильтрации.

Свойства моделей пласта и результаты эксперимента приведены в табл.1 и 2.

В опыте 1 (опыт сравнения) первоначально исследовали закачку нефти (без добавки эмульгатора ПАВ) для того, чтобы уточнить ее влияние на

проницаемость. Было обнаружено, что небольшая оторочка нефти значительно снижает проницаемость пористой среды для воды. В работах^{11, 12} предлагается использовать чередующуюся закачку воды и нефти (вязкой) для снижения проницаемости для вытесняющего флюида. Данные опыта 1 показывают, что применение небольшой оторочки легкой нефти (замазучивание пористой среды) также снижает проницаемость для воды. Увеличение вязкости нефти (превращение ее в эмульсию) должно повысить водоизолирующие свойства нефтяной фазы.

В опыте 2 закачивание состава на основе нефти (при содержании 5% об. АФ-6) значительно в большей степени снизилась проницаемость для воды водонасыщенной (изначально) модели пласта. В этом опыте была предпринята попытка размыть образующийся эмульсионный тампон потоком минерализованной воды. Но, как видно из рис. 1, вместо этого в эксперименте наблюдали первоначально стабилизацию фактора сопротивления, а после выдержки (остановки фильтрации) изоляционные свойства эмульсионного тампона увеличились, т.е. возрос максимальный фактор сопротивления (табл. 2, рис. 2). Подобное наблюдали визуально при длительной выдержке смеси из раствора АФ-6 в нефти и минерализованной воды. При этом первоначально происходило образование эмульсии (это заметно было по цвету нефти), а через 1-2 сут объем эмульсии увеличивался, и качественно было видно набухание эмульсии в присутствии минерализованной воды за счет диффузии. В конце фильтрации воды в опыте 2 фактор сопротивления уменьшался со значения 244.5 (максимальное) до 15.5, т.е. до значения

Таблица 1

Результаты влияния состав «нефть+АФ-6» на проницаемость водонасыщенных моделей

№ опыта	Проницаемость по воде, мкм ²	Длина× диаметр, см	Объем пор, модели пласта, мл	Закачиваемый флюид	Объем закачки, п.о.	Перепад давления, МПа	Скорость фильтрации, м/сут
1	3.90	26.3×3.1	81.8	Вода	1.92	0.00125	3.1
				Нефть (100%)	0.20	0.0204	
				Вода	2.50	0.006	
2	4.11	26.4×3.1	80.1	Вода	2.05	0.00143	3.8
				Нефть (95%)+АФ-6 (5%)	0.20	0.0105	
				Вода	5.52	~0.041	
				Остановка фильтрации на 2.5 сут			
				Вода	5.40	0.226	
3	3.82	26.4×3.1	79.7	Вода	2.36	0.00154	3.8
				Нефть(90%)+АФ-6 (10%)	0.20	0.0130	
				Вода	3.14	0.288	
4	3.89	26.2×3.1	80.5	Вода	2.09	0.00124	3.1
				Нефть(80%)+АФ-6 (20%)	0.20	0.0225	
				Вода	2.75	0.58	
5	4.21	26.3×3.1	79.7	Вода	2.11	0.0139	3.8
				Нефть(70%)+АФ-6 (30%)	0.20	0.014	
				Вода	2.22	0.616	

Влияние эмульгирующих составов на проницаемость водонасыщенных моделей пласта

Опыт	Начальная проницаемость по воде, мкм ²	Состав, % об.		Фактор сопротивления	
		Нефть	АФ-6	конечный	максимальный
13В	3.90	100	0	4.8	21.8
25В	4.11	95	5	29.1(15.5)*	37.2(244.5)*
23В	3.82	90	10	179	301
21В	3.89	80	20	437	1032
20В	4.21	70	30	507	736

ниже, чем было до остановки (29.1). При этом некоторое количество нефтяной эмульсии было замечено на выходе из модели, т.е. малая оторочка эмульсии из нефти и воды оказалась размытой по пористой среде.

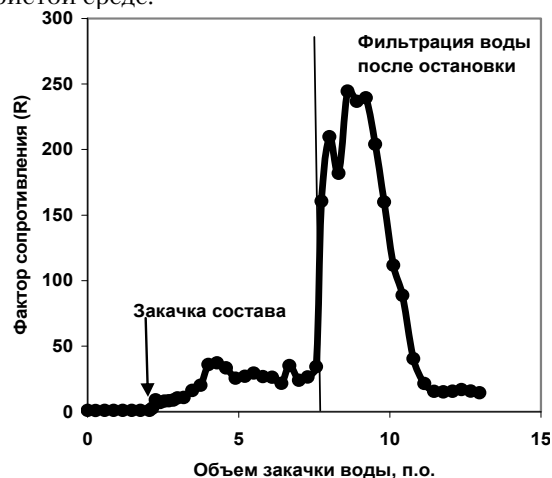


Рис. 1. Динамика фильтрации в опыте 2

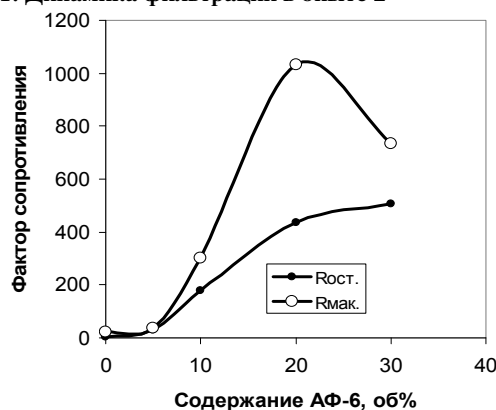


Рис. 2. Влияние содержания «Неонола АФ9-6» на водоизолирующие свойства состава

Полученные ранее данные показывают, что АФ-6 эффективно снижает поверхностное натяжение нефть/вода, что делает межфазную границу эмульсия/нефть более пластичной и подвижной¹³.

Таким образом, из-за хорошей растворимости АФ-6 в нефти и значительного влияния АФ-6 на межфазное натяжение даже закачка малой оторочки смеси нефти с АФ-6 и воды (или нефти, а затем раствора АФ-6) может быть использована в ПТ.

В последующих опытах (3–5) исследовали влияние растворов АФ-6 в нефти с различным содержанием эмульгатора – водорастворимого АФ-6 на водоизолирующие свойства состава «нефть + АФ-6». При увеличении содержания АФ-6 в интервале 10–30 % происходит увеличение остаточного фактора сопротивления. Максимальный фактор сопротивления достигается при содержании 20% АФ-6 (значение R около 1000, т.е. проницаемость по воде снижается почти в 1000 раз, что вполне достаточно для полной водоизоляции поглощающего интервала). Дальнейшее увеличение содержания АФ-6 в смеси не приводит к росту максимального фактора сопротивления, а только остаточного фактора сопротивления.

Таким образом, если ПЗП пласта содержит относительно мало остаточной нефти или не содержит ее совсем, то закачивая некоторого количества нефти (нефтяного растворителя) или состава «нефть+эмульгатор» достаточно для получения в ПЗП вязких эмульсий за счет энергии потока закачиваемой минерализованной воды. Для водоизоляции же в водонасыщенных (без остаточной нефти) пластах рекомендуется применение состава «нефть+АФ-6», образующего в ПЗП вязкие эмульсии за счет энергии потока минерализованной воды.

Литература

1. Сафонов Е.Н., Алмаев Р.Х. Методы извлечения остаточной нефти на месторождениях Башкортостана. – Уфа: РИЦ АНК «Башнефть», 1997. – 247 с.
2. Лозин Е.В., Хлебников В.Н. Применение коллоидных реагентов в нефтедобыче. – Уфа: Изд-во БашНИПИнефть, 2003. – 236 с.

References

1. Safonov E.N., Almaev R.Kh. *Metody dobychi ostatochnoy nefi na mestorozhdeniyakh Bashkortostana* [Methods for extracting residual oil from the fields of Bashkortostan]. Ufa, Bashneft Publ., 1997, 247 p.
2. Lozin E.V., Khlebnikov V.N. *Primeneniye kolloidnykh reagentov v nefte dobyche* [Application of colloidal reagents in oil production]. Ufa, Bashneft Publ., 2003, 236 p.

3. Патент РФ №2162143. Способ регулирования разработки нефтяных месторождений заводнением / Исламов Ф.Я., Плотников И.Г., Мухаметшин М.М., Шувалов А.В., Парамонов С.В., Базекина Л.В., Алмаев Р.Х. // Оpubл. 20.01.2001.
4. Сургучев М.Л. Вторичные и третичные методы увеличения нефтеотдачи пластов.– М.: Недра, 1985.– 308 с.
5. Горбунов А.Т., Бученков Л.Н. Щелочное заводнение.– М.: Недра, 1989.–160 с.
6. Григорашченко Г.И., Зайцев Ю.В., Кукин В.В. и др. Применение полимеров в добыче нефти.– М.: Недра, 1978.– 213 с.
7. Шишков А.Ю., Сваровская Н.А., Гришина И.Н., Щербань А.И., Хлебников В.Н. Применение пластовых флюидов (остаточной нефти и высокоминерализованной воды) в потокоотклоняющих технологиях повышения нефтеотдачи истощенных пластов // Труды РГУ нефти и газа.– 2022.– №4.– С.170-183.
8. Шишков А.Ю., Гришина И.Н., Хлебников В.Н. Применение остаточной нефти и высокоминерализованной воды для повышения нефтеотдачи истощенных пластов // Матер. конф. «Фундаментальный базис инновационных технологий нефтяной и газовой промышленности».– М.: ИПНГ РАН.– С.30-33.
9. Баймухамметов К.С., Гайнуллин К.Х., Сыртланов А.Ш., Тимашев Э.М. Геологическое строение и разработка Арланского нефтяного месторождения.– Уфа: РИЦ АНК «Башнефть», 1997.– 368 с.
10. Баймухамметов К.С., Викторов П.Ф., Гайнуллин К.Х., Сыртланов А.Ш. Геологическое строение и разработка нефтяных и газовых месторождений Башкортостана.– Уфа: РИЦ АНК «Башнефть», 1997.– 424 с.
11. Лысенко В.Д. Эффективный способ разработки залежи высоковязкой нефти // Нефтепромысловое дело.– 2010.– №1.– С.7-11.
12. Лысенко В.Д. Высокая эффективность чередующейся закачки воды и небольшой части высоковязкой нефти // Нефтепромысловое дело.– 2010.– №9.– С.4-8.
13. Ганиев Р.Р., Хлебников В.Н., Андреева А.А., Ленченкова Л.Е. и др. Влияние минерализации на поверхностную и адсорбционную активность неионногенных поверхностно-активных веществ в условиях карбонатных коллекторов // Баш. хим. ж.– 1994.– Т.1, №4.– С.30-34.
- reagents in oil production]. Ufa, Bashnipineft Publ., 2003, 236 p.
3. Islamov F.Ya., Plotnikov I.G., Mukhametshin M.M., Shuvalov A.V., Paramonov S.V., Bazekina L.V., Almaev R.Kh. *Sposob regulirovaniya razrabotki neftyanykh mestorozhdeniy zavodneniyem* [Method for regulating the development of oil fields by flooding]. Patent RF no.2162143, 2001.
4. Surguchev M.L. *Vtorichnyye i tretichnyye metody uvelicheniya nefteotdachi plastov* [Secondary and tertiary methods for increasing oil recovery]. Moscow, Nedra Publ., 1985, 308 p.
5. Gorbunov A.T., Buchenkov L.N. *Shchelochnoye zavodneniye* [Alkaline flooding]. Moscow, Nedra Publ., 1989, 160 p.
6. Grigorashchenko G.I., Zaitsev Yu.V., Kukin V.V. and oth. *Primeneniye polimerov v dobyche nefti* [Application of polymers in oil production]. Moscow, Nedra Publ., 1978, 213 p.
7. Shishkov A.Yu., Svarovskaya N.A., Grishina I.N., Shcherban A.I., Khlebnikov V.N. *Primeneniye plastovykh flyuidov (ostatocnoy nefti i vysokomineralizovannoy vody) v potokootklonyayushchikh tekhnologiyakh povysheniya nefteotdachi istoshchennykh plastov* [Application of formation fluids (residual oil and highly mineralized water) in flow diverter technologies for increasing oil recovery from depleted formations]. *Trudy RGU nefti i gaza* [Proceedings of the Russian State University of Oil and Gas], 2022, no.4, pp.170-183.
8. Shishkov A.Yu., Grishina I.N., Khlebnikov V.N. *Primeneniye ostatocnoy nefti i vysokomineralizovannoy vody dlya povysheniya nefteotdachi istoshchennykh plastov* [Application of residual oil and highly mineralized water to enhance oil recovery from depleted formations]. *Mater. konf. «Fundamental'nyy bazis innovatsionnykh tekhnologiy neftyanoy i gazovoy promyshlennosti»* [Proc. of the conf. «Fundamental basis of innovative technologies in the oil and gas industry»], 2022, pp.30-33.
9. Baymukhammetov K.S., Gainullin K.Kh., Syrtlanov A.Sh., Timashev E.M. *Geologicheskoye stroyeniye i razrabotka Arlanskogo neftyanogo mestorozhdeniya* [Geological structure and development of the Arlan oil field]. Ufa, Bashneft Publ., 1997, 368 p.
10. Baimukhammetov K.S., Viktorov P.F., Gainullin K.Kh., Syrtlanov A.Sh. *Geologicheskoye stroyeniye i razrabotka neftyanykh i gazovykh mestorozhdeniy Bashkortostana* [Geological structure and development of oil and gas fields of Bashkortostan]. Ufa, Bashneft Publ., 1997, 424 p.
11. Lysenko V.D. *Effektivnyi sposob razrabotki zalezhi vysokov'yazkoy nefti* [An effective way to develop high-viscosity oil deposits]. *Neftpromyslovoye delo* [Oilfield Business], 2010, no.1, pp.7-11.
12. Lysenko V.D. *Vysokaya effektivnost' chereduyushchey'sya zakachki vody i nebol'shoy chasti vysokov'yazkoy nefti* [High efficiency of alternating injection of water and a small part of high-viscosity oil]. *Neftpromyslovoye delo* [Oilfield Business], 2010, no.9, pp.4-8.
13. Ganiev R.R., Khlebnikov V.N., Andreeva A.A., Lenchenkova L.E. *Vliyaniye mineralizatsii na poverkhnostno-aktivnykh veshchestv v usloviyakh karbonatnykh kollektorov* [The influence of mineralization on the surface and adsorption activity of non-ionic surfactants in the conditions of carbonate reservoirs]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 1994, vol.1, no.4, pp.30-34.

УДК 547.541.2

DOI: 10.17122/bcj-2024-2-72-80

Л. А. Мехдиева (докторант) ^а, П. Ш. Мамедова (д.х.н., зав. лаб.) ^а, Э. Р. Бабаев (к.х.н., в.н.с.) ^б

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ АЗОМЕТИНЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

*Институт химии присадок имени акад. А. М. Гулиева Министерства науки и образования Азербайджана,**^а лаборатория «Смазочно-охлаждающие композиции»,**^б лаборатория «Защитные органические соединения»**AZ1029, г. Баку, Беюкшорское шоссе, квартал 2062; e-mail: elbeibabaev@yahoo.de*

L. A. Mehdiyeva, P. Sh. Mamedova, E. R. Babayev

BIOLOGICALLY ACTIVE AZOMETHINES AND THEIR APPLICATIONS

*Institute of Chemistry of Additives named after acad. A.M. Guliyeva**of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan**Baku city, AZ1029, Boyukshor highway, block 2062; e-mail: elbeibabaev@yahoo.de*

Азометины обладают широким спектром практического применения, в связи с этим вызывают важный как теоретический, так и практический интерес. Из целого ряда областей применения оснований Шиффа особо следует выделить наличие высокой биологической активности этих соединений, что обуславливает их использование в фармакохимии и фармацевтике. В представленной статье показаны результаты исследований в области изучения биоактивности азометиновых соединений, а также влияние функциональных заместителей на фармакофорные свойства оснований Шиффа.

Ключевые слова: азокрасители; азометины; альдегиды; карбонильные соединения; кетоны; основания Шиффа; первичные амины.

Азометины (основания Шиффа) являются наиболее широко используемыми органическими соединениями и проявляют широкий спектр биологической активности, включая противогрибковые, антибактериальные, противомаларийные, антипролиферативные, противовоспалительные, противовирусные и жаропонижающие свойства. В этом направлении имеется большое количество публикаций и обзорных работ. Так, в обзоре ¹ обобщены сведения о синтезе и биологической активности оснований Шиффа и их комплексов.

В другой обзорной работе ² сообщается, что основания Шиффа представляют собой универсальные органические соединения, значение которых с каждым днем приобретает все большее значение благодаря их широкому применению. Ос-

Azomethines have a wide range of practical applications; therefore, they are of great both theoretical and practical interest. Of a number of areas of application of Schiff bases, the high biological activity of these compounds should be highlighted, which determines their use in pharmacology and pharmaceuticals. The presented article shows the results of studies in the field of studying the bioactivity of azomethine compounds, as well as the effect of functional substituents on the pharmacophore properties of Schiff bases.

Key words: aldehydes; azo dyes; azomethines; carbonyl compounds; ketones; primary amines; Schiff bases.

нования Шиффа, содержащие иминовые или азометиновые функциональные группы, получают конденсацией первичных аминов с карбонильными соединениями, или они могут встречаться в природе в растениях. Они имеют большое значение в промышленности и проявляют многочисленные биологические активности, включая антибактериальную, противогрибковую, противовирусную, противораковую и т. д. Этот обзор состоит из последних разработок и различных методологий синтеза оснований Шиффа, а также изучения их биологической активности за последние 20 лет.

Основания Шиффа широко используются в промышленных целях, а также проявляют широкий спектр биологической активности ³. В этом кратком обзоре собраны примеры наиболее перс-

Дата поступления 16.11.23

пективных противомаларийных, антибактериальных, противогрибковых и противовирусных оснований Шиффа. Также описан обзор синтетических методологий, используемых для получения оснований Шиффа.

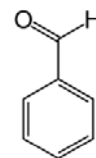
В обзорной работе ⁴ показано, что основания Шиффа (SB) имеют широкое применение в различных областях, таких как аналитическая, неорганическая и органическая химия. Они используются в качестве красителей, катализаторов, стабилизаторов полимеров, люминесцентных хемосенсоров, катализаторов при фиксации биосмазочных добавок CO₂, а также были предложены для применения в солнечной энергетике. Кроме того, широкий спектр фармакологических и биологических применений, таких как противомаларийное, антипролиферативное, обезболивающее, противовоспалительное, противовирусное, жаропонижающее, антибактериальное и противогрибковое применение, подчеркивает необходимость синтеза SB.

Широкое применение также находят и комплексы оснований Шиффа с различными металлами. Так, в работе ⁵ сообщается, что металлокомплексы играют решающую роль в фармацевтических науках благодаря их широкой и значимой функционализации. Основания Шиффа представляют собой многогранные фармакофоры, способные образовывать хелатирующие комплексы с различными металлами в различных степенях окисления. Комплексы с SB широко изучаются из-за их многочисленных преимуществ, включая низкую стоимость и простые синтетические стратегии. Сообщалось, что они обладают разнообразной биологической активностью, в том числе противомикробной, противораковой, антиоксидантной, противомаларийной, обезболивающей, противовирусной, жаропонижающей и противодиабетической. В данном обзоре обобщены последние исследования антимикробной и антипролиферативной активности комплексов SB-металл. Кроме того, описаны недавние исследования, касающиеся моноклеарных и бинуклеарных комплексов с SB, в том числе антиоксидантных, противодиабетических, противомаларийных и др.

Фармакофорные свойства оснований Шиффа также стали объектом обсуждений в работах ^{6–10}. Описаны общие закономерности фармакофорных свойств оснований Шиффа. Наличие высокой биоактивности оснований Шиффа объясняется присутствием в их составе иминовой группы, однако функциональные заместители, содержащиеся в составе оснований Шиффа, также накладывают свой эффект на общие биологически активные свойства этих соединений, поэтому анализ их влияния является актуальной задачей.

В связи с вышеизложенным, целью настоящей работы стало изучение влияния отдельных функционально замещенных оснований Шиффа и влияние функционального заместителя на их биологическую активность.

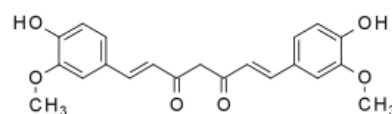
Основания Шиффа на основе производных бензальдегида



бензальдегид

Так, в работе ¹¹ показано, что некоторые азометины, в том числе замещенные бензилиден-4-хлорбензоламины, были синтезированы с использованием летучей золы: PTS катализировала конденсацию 4-хлоранилина и замещенных бензальдегидов в условиях отсутствия растворителя при микроволновом нагреве. Выход иминов превысил 85%. Чистота всех иминов была проверена с использованием их физических констант и данных спектров УФ, ИК и ЯМР. Эти спектральные данные были сопоставлены с константами заместителей Гаммета и параметрами *F* и *R* с использованием одно- и многолинейного регрессионного анализа. По результатам статистического анализа изучено влияние заместителей на приведенные выше спектральные данные. Антимикробная активность всех иминов изучена стандартными методами. Показана высокая антибактериальная активность синтезированных соединений.

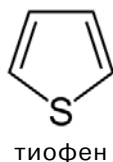
Основания Шиффа на основе куркумина



куркумин

Куркумин (1,7-бис[4-гидрокси-3-метоксифенил]-1,6-гептадиен-3,5-дион) является основным пигментом, присутствующим в корневище куркумы, и проявляет различные биологические свойства ². В этой работе исследователи выбрали карбонильную группу куркумина для модификации и получения новых оснований Шиффа. Этот обзор критически рассматривает и обобщает синтез и биологическую активность основания Шиффа на основе гидразона и оксимных производных куркумина за последнее десятилетие. Показано, что эти соединения, а также их металлокомплексы обладают более высокой биологической активностью.

Основания Шиффа на основе тиофена

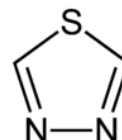


В работе ¹³ были синтезированы новые тиофеновые основания Шиффа с морфолином. Строение соединений подтверждено методами ¹H-ЯМР, ¹³C-ЯМР и ИК-спектроскопии, а также испытана их антиоксидантная, антибактериальная, антилейшманиальная и ферментативная активность. Антиоксидантная активность, наблюдаемая у полученных соединений, была очень высокой. По полученным результатам, соединения не обладали противолейшманиозной активностью (МИК > 20000 мкг/мл). Установлено, что синтезированные соединения обладают разной степенью антибактериальной активности в отношении девяти различных стандартных бактериальных изолятов. Эффект ингибирования фермента полученными соединениями был незначительным, и они проявляли низкую аффинность связывания с ферментом в исследованиях молекулярного докинга. Эти соединения образуют множество *p*-взаимодействий с остатком активного центра, однако они не ингибируют фермент из-за того, что не взаимодействовали с ключевыми остатками ферментов. Результаты исследований авторов *in silico* и *in vitro* были совместимы друг с другом. В результате авторы заключают, что синтезированные соединения могут быть использованы в качестве антиоксидантных и противомикробных препаратов.

Синтезирован ряд оснований Шиффа: 1,8-бис(тиофен-2-карбоксальдимин)-*n*-ментан (L1) и 1,8-бис(фуран-2-карбоксальдимин)-*n*-ментан (L2) и охарактеризован методом элементного анализа, ¹H-, ¹³C ЯМР, УФ-видимая область, FT-IR и LC-MS-спектроскопии ¹⁴. Были синтезированы комплексы основания Шиффа – медь(II) и структурно охарактеризованы спектроскопическими методами, а также магнитными измерениями электропроводности. Спектроскопические данные предполагают, что лиганды оснований Шиффа координируются через доноры азотин-N и тиофен-S/фуран-O (как хелатирующие системы SNNS и ONNO), образуя тетрагональную геометрию вокруг ионов меди (II). Основания Шиффа и комплексы Cu(II) были проверены на их биологическую активность в отношении различных видов патогенных бактерий, а именно грамположительных бактерий: *Bacillus subtilis*, *Yersinia enterocolitica*, *Bacillus cereus*, *Listeria monocytogenes*, *Micrococcus luteus* и грамотрицательные бактерии:

Escherichia coli, *Pseudomonas aeruginosa*, *Shigella dysenteriae*, *Salmonella typhi*, *Klebsiella pneumoniae* с использованием метода микроразведений (значения МИК в мМ). Результаты биологической активности показывают, что комплексы Cu(II) обладают более высокой активностью, чем исходные лиганды, и хелатирование металлов может существенно влиять на антибактериальное поведение органических лигандов.

Основания Шиффа на основе производных 1,3,4-тиадиазола



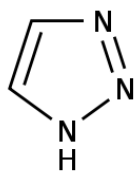
1,3,4-тиадиазол

Синтез некоторых новых оснований Шиффа, содержащих 1,3,4-тиадиазольный фрагмент, по реакции 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиадиазола с ароматическими альдегидами в присутствии кислотного и межфазного катализатора (РТС) осуществлен в работе ¹⁵. Структура всех оснований Шиффа была охарактеризована с помощью ИК-Фурье и ЯМР-спектроскопии, а также элементного анализа. Антибактериальную активность этих соединений исследовали в отношении *Staphylococcus aureus* (RTCC, 1885) и *Escherichia coli* (ATCC, 35922).

Основания Шиффа на основе производных гидразона

Ряд комплексов металлов (II) ML, где М = Co (II), Ni (II), Cu (II) и Zn (II), был синтезирован из азолиганда основания Шиффа N'-(5-((4-хлорфенил)дiazенил)-2-гидроксibenзилиден)-2-гидроксibenзогидразида и охарактеризован на основе элементного анализа, спектров ИК и ¹ЯМР Н, а также с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM), порошковой рентгеновской дифракции, спектральных исследований флуоресценции и измерений молярной проводимости ¹⁶. Измерения электропроводности показывают, что комплексы являются неэлектролитами. Методом колодезной диффузии изучена биологическая активность комплексов лиганда и металла в отношении ряда микроорганизмов. Все синтезированные соединения могут служить потенциальными фотоактивными материалами, о чем свидетельствуют их характерные флуоресцентные свойства.

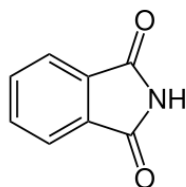
Основания Шиффа на основе производных триазола



триазол

Лечение инфекционных заболеваний является сложной проблемой, стоящей перед медицинским сообществом¹⁷. Появление устойчивых к лекарственным препаратам штаммов бактерий и грибов вызывает серьезную озабоченность. Исследователи и медицинские работники работают над разработкой новых и инновационных методов лечения инфекционных заболеваний. Основания Шиффа являются одним из перспективных классов соединений. В данной работе получены новые производные реакции 4-амино-5-(3-фторфенил)-2,4-дигидро-3Н-1,2,4-триазол-3-тиона с соответствующими бензальдегидами с различными заместителями в положении 4. Были протестированы антибактериальная и противогрибковая активность всех синтезированных соединений. Несколько новых веществ показали умеренную противогрибковую активность в отношении *Candida spp.* Самая высокая активность против *C. Albicans* была показана соединением с 4-метоксифенильным фрагментом и значением МИК 62.5 мкг/мл. Для проверки токсичности синтезированных соединений исследовали их действие на клеточные линии. Кроме того, авторы попытались выяснить механизм антибактериального и противогрибкового действия тестируемых соединений с помощью молекулярного докинга к топоизомеразе IV, *D*-аланил-*D*-аланинлигазе и дигидрофолатредуктазе.

Основания Шиффа на основе производных фталимида



фталимид

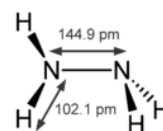
Новая серия биологически активных замещенных оснований Шиффа общей формулы $R_1N=CHR_2$, где R_1 = 3-нитро-*N*-аминофталимид, 3-бром-*N*-аминофталимид, 4-нитро-*N*-аминофталимид, 4-бром-*N*-аминофталимид, R_2 = 2,6-ди-

хлорбензальдегид, *o*-анисальдегид и *o*-ванилин синтезирована реакцией замещенных *N*-аминофталимидов и замещенных альдегидов в этаноле¹⁸. Эти соединения были охарактеризованы различными физико-химическими методами, такими как определение температуры плавления, элементный анализ, многоядерный ЯМР (¹H, ¹³C). Синтезированные соединения исследованы на антибактериальную и противогрибковую активность.

Основания Шиффа на основе аминокислот

Аминокислоты функционально участвуют в ряде биологических процессов и имеют координационные центры $-NH_2$ и $-COOH$, которые конденсируются с альдегидами или кетонами с образованием оснований Шиффа, которые легко координируются с ионами металлов. Большинство оснований Шиффа, полученных из аминокислот, и их комплексы с металлами проявляют различную фармакологическую активность¹⁹. Этот обзор посвящен исследованиям комплексов оснований Шиффа производных аминокислот за последние пять лет. Авторы выделяют антимикробные, противораковые и антиоксидантные реакции некоторых координационных соединений оснований Шиффа, включающих аминокислоты, имеющие доноры азота, кислорода и серы, а также различные ионы металлов.

Основания Шиффа на основе производных гидразина

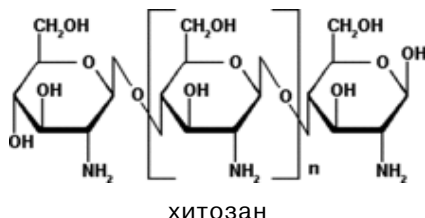


гидразин

Гидразоновые лиганды вместе с их металлокомплексами обладают важным биологическим потенциалом. Цель работы²⁰ состояла в том, чтобы синтезировать новые лиганды оснований Шиффа и их металлокомплексы, которые могут действовать как жизненно важные лекарства. Металлокомплексы Zn(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II), Co(II), Hg(II), Cd(II), Sn(II), Zr(II) и Fe(II) были синтезированы из нового лиганда основания Шиффа (1-((3-(4-фторфенил)-1-изопропил-1H-индол-2-ил)метил)ен)гидразина. Синтезированные металлокомплексы исследованы на антимикробную, противомаларийную и противотуберкулезную активность. Установлено, что синтезированный лиганд имеет бидентатную природу. Стехиометрия ионов металла к лиганду составляла 1:2. Комплексы Co(II), Cu(II), Mn(II) и Cd(II) проявляют превосходную антимикробную актив-

ность. Комплекс Mn(II) был активен в отношении *M. Tuberculosis*, а Cu(II) и Cd(II) проявляли превосходную активность против малярии по сравнению со стандартными препаратами.

Основания Шиффа на основе производных хитозана

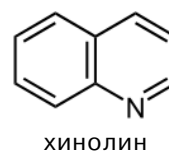


В попытке усилить биологическую активность хитозана были синтезированы и испытаны биополимерные основания Шиффа из хитозана и различных салициловых альдегидов и их комплексов палладия (II) и платины (II) ²¹. Химические структуры этих производных были охарактеризованы с использованием ¹H-ЯМР, FTIR-спектроскопии и XPRD. Термический анализ проводили с помощью ТГА/ДТГ-ДТА. Электронные спектры поглощения и морфологию поверхности анализировали с помощью SEM-EDAX. Хитозан и его производные оценивали на предмет их антимикробной активности *in vitro* в отношении двух распространенных бактериальных и грибковых патогенов *Pseudomonas syringae* и *Fusarium graminearum* соответственно, и их противоопухолевую активность в отношении клеточной линии рака молочной железы человека (MCF-7). Установлено, что по сравнению с немодифицированным хитозаном, исходный хитозан, модифицированный основаниями Шиффа и их комплексами, обладает высокой токсичностью в отношении клеточной линии MCF-7 и оказывает антибактериальное действие в отношении *P. syffa*. Однако модифицированные производные хитозана обладали менее выраженным противогрибковым действием в отношении *F. graminearum* по сравнению с немодифицированным хитозаном, что свидетельствует о различных механизмах действия.

В работе ²² проведена модификация хитозана основанием Шиффа с производными ацетофенона. Инфракрасный анализ с преобразованием Фурье (FT-IR), сканирующий электронный микроскоп (SEM) и рентгеновская дифракция (XRD) использовались в качестве подходящей характеристики производных основания Шиффа. Также было изучено термическое поведение приготовленных материалов. Были изучены различные виды биологической активности полученных материалов, антимикробная активность, в том числе

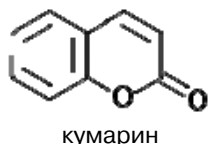
антибактериальная (исследована в отношении *Streptococcus sp.*, *Bacillus subtilis* и *Sarcina lutea* на примере грамположительных бактерий и *Pseudomonas aeruginosa* и *Escherichia coli* на примере грамотрицательных бактерий), антигрибковых (*Candida albicans*) и антипротозойных микроорганизмов (*Trypanosoma cruzi* и *Leishmania donovaniwas*). Антиоксидантную активность хитозана и его производных оснований Шиффа определяли методами FRAP и DPPH. Карциному толстой кишки (Colo 205), гепатоцеллюлярную карциному (Hep G2), карциному мочевого пузыря (T24P) и эмбриональную аденокарциному почки (293) использовали для изучения противораковой активности хитозана и его модифицированных производных. Новые производные основания Шиффа для хитозана показали более высокую антибактериальную, противогрибковую, антипротозойную и антиоксидантную активность, чем исходный хитозан. Но в случае противоракового теста HepG2 и T24P хитозан оказался более эффективным, чем модифицированные производные.

Основания Шиффа на основе производных хинолина



В работе ²³ описано получение новых производных фенилхинолина, в котором производные коричной кислоты реагировали с производными анилина в абсолютном этаноле с получением замещенных 4-фенилхинолин-2(1H)-она. Обработка последних гидразином гидрата протекает с получением гидразона, затем гидразон использовали для реакции с муравьиной кислотой и различных ароматических альдегидов для получения производных 1,2,4-триазола и азометинов соответственно через образование оснований Шиффа. Полученные соединения были охарактеризованы такими методами спектроскопии, как FT-IR, УФ и ¹H-ЯМР анализ. Биологическая активность некоторых полученных соединений была оценена в отношении двух типов бактерий (кишечная палочка и золотистый стафилококк). Результаты в целом показали, что все испытываемые соединения обладают хорошей биологической активностью в отношении тестируемых организмов.

Основания Шиффа на основе производных кумарина



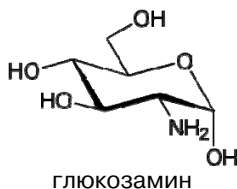
В работе ²⁴ получены и охарактеризованы трехъядерные соединения переходных металлов оснований Шиффа, синтезированные из *n*-фенилендиамина, бензила и 3-аминокумарина и солей Cu (II), Ni (II), Mn (II), Zn (II) и Cr (III). Характеристика и детали склеивания полученных трехъядерных производных оснований Шиффа были подтверждены физико-химическим методом и спектральными исследованиями, такими как инфракрасный, ультрафиолетовый-видимый, циклическая вольтамметрия, ЭПР, магнитофизический и термогравиметрический методы. Метод электрофореза использовался для понимания исследования расщепления ДНК pUC18. В результате было установлено, что Шиффовые комплексы расщепляют ДНК в присутствии H₂O₂. Кроме того, антибактериальную активность испытывали диско-диффузионным методом. Антибактериальное действие соединений тестировали против таких бактерий, как *Klebsiella pneumoniae*, кишечной палочки и золотистого стафилококка.

Основания Шиффа на основе производных камфоры



В работе ²⁵ описаны биологически активные производные оснований Шиффа, содержащих фрагмент камфоры.

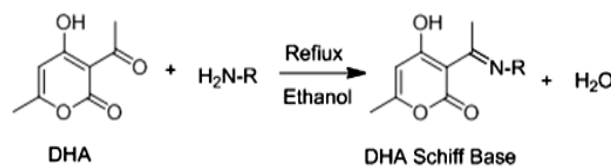
Основания Шиффа на основе производных глюкозамина



Сообщается ²⁶, что теоретически две формы терефталевого альдегида (ТРА) эквивалентны, поэтому одно- или двойное основание Шиффа из ТРА и *D*-глюкозамина (Glc) может образоваться одновременно. Однако предпочтительно получать отдельно одно основание Шиффа (L1) или двойное основание Шиффа (L2) для различных систем синтеза в среде безводного метанола или вода-метанол. Показано, что приготовленные два вида оснований Шиффа обладают сильными оптическими свойствами, высокой бактериостатической активностью и могут использоваться в качестве флуоресцентных зондов для визуализации опухолевых клеток.

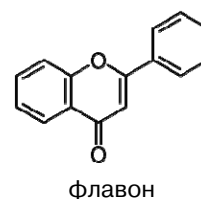
Основания Шиффа на основе производных дегидроуксусной кислоты

Синтезирован и охарактеризован с помощью элементного и спектрального (ИК и ¹H ЯМР) анализ новый ряд оснований Шиффа, полученных из ДГК (дегидроуксусной кислоты) и ароматических первичных аминов ²⁷. Сигналы спектра ЯМР ¹H и характерные пики в ИК-спектрах используются для выяснения молекулярной структуры синтезированных оснований Шиффа.



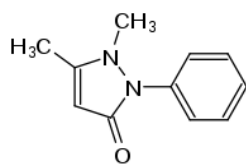
Антимикробная активность синтезированных соединений была проверена *in vitro* в отношении *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, видов бактерий *Bacillus subtilis*, *Candida albicans* и грибковых организмов *Aspergillus niger*, и было обнаружено, что они проявляют более сильную противогрибковую активность, чем антибактериальную активность. Среди изученных ДГК-производных основание Шиффа 2-амино-4,6-диметилпиримидина проявляет выраженную противогрибковую и антибактериальную активность.

Основания Шиффа на основе производных флавона



В работе ²⁸ был синтезирован ряд производных основания Шиффа флавона на основе тиофена, исходя из флороглюцина. Первоначально ацетофеноновое производное флороглюцина, 2-гидрокси-4,6-ди-О-метилфлороглюцин, было получено ацетилированием с последующим селективным О-метилованием. Позже это соединение конденсировали с тиофенальдегидом с получением соответствующего тиофенхалкона и подвергали циклизации с I₂/ДМСО с получением соответствующего промежуточного соединения флавонов на основе тиофена. На заключительном этапе указанные производные основания Шиффа были получены композицией в 8-м положении флавонового каркаса с последующей конденсацией с различными аминами. Все синтезированные соединения были протестированы на антибактериальную и противораковую активность. Среди протестированных соединений производное с заместителями (3-Cl, 4-NO₂) показало антибактериальную активность от хорошей до превосходной в отношении четырех микроорганизмов.

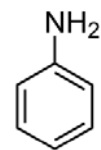
Основания Шиффа на основе производных антипирина



антипирин (феназон)

В работе ²⁹ ряд оснований Шиффа аналогов 4-аминоантипирина был протестирован на бактерицидную и цитотоксическую активность в отношении отдельных бактериальных штаммов и науплий артемии (*Artemia salina*) соответственно. Из испытанных соединений два соединения продемонстрировали хорошее ингибирование роста бактерий против *E. coli* и *C. sakazakii*, тогда как три соединения продемонстрировали высокую цитотоксичность со значениями LC₅₀ 225, 480 и 581 частей на миллион в краткосрочном биологическом анализе с использованием *A. salina*. Качественные взаимосвязи структура-цитотоксическая активность изучали по физико-химическим параметрам; наблюдалась хорошая корреляция между clogP и цитотоксической активностью.

Основания Шиффа на основе производных анилина

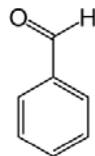


анилин

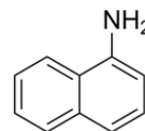
Ряд замещенных арилазооснований Шиффа был синтезирован с выходом от 6 до 43 % по реакции 4-N,N-бис-2'-цианоэтиламинобензилиден-(незамещенного/замещенного)-анилинов с диазотированными ароматическими аминами ³⁰. Некоторые из новых продуктов были оценены на предмет их противораковой и анти-ВИЧ-активности и получены убедительные результаты.

Таким образом, анализ результатов научных исследований в области изучения биологически активных свойств азометиновых производных показывает, что эти соединения обладают высокой биоактивностью, в связи с чем находят широкое применение в фармакохимии и фармацевтике.

В наших исследованиях были синтезированы основания Шиффа на основе:



бензальдегид



α-нафтиламин

Для проведения реакции использовали 0.05 моль бензальдегида (5.1 г) и 0.05 моль 1-нафтил-амина (7.2 г). Реакцию проводили в среде метанола (80 мл). Полученное основание Шиффа охарактеризовано с определением его физико-химических показателей и подтверждения строения методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Полученное соединение было протестировано на наличие антимикробной и антифунгальной активности в отношении грам-положительных (золотистый стафилококк) и грам-отрицательных (кишечная и синегнойная палочка) патогенов, а также в отношении дрожжеподобных грибов рода Кандида. Исследования проводились методом серийных разведений (диффузионно-контактный метод) В качестве питательной среды использовали среду Сабуро. Результаты показали, что синтезированные нами основания Шиффа обладают высокой антибактериальной активностью в отношении вышеуказанных микроорганизмов, в связи с чем они были рекомендованы для использования в качестве местных антисептических препаратов.

Литература

1. Zoubi W. Biological Activities of Schiff Bases and Their Complexes: A Review of Recent Works // *International Journal of Organic chemistry*.– 2013.– V.3, №3A.– Pp.73-95.
2. Dutta D., Bhattacharyya N.K., Biswas J. A review on synthesis and biological activity of Schiff Bases // *Indian Journal of Chemistry*.– 2021.– V.60B.– Pp.1478-1489.
3. da Silva C., Modolo V., Alves R.B., Resende M. Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities // *Journal of Advanced Research*.– 2011.– V.2, №1.– Pp.1-8.
4. Ceramella J., Iacopetta D., Catalani A., Cinllo F. A Review on the Antimicrobial Activity of Schiff Bases: Data Collection and Recent Studies // *Antibiotics (Basel)*.– 2022.– V.11, №2.– Pp.191-203.
5. Sinicropi M.S., Ceramella J., Catalano A., Mariconda A. Metal Complexes with Schiff Bases: Data Collection and Recent Studies on Biological Activities // *Inter. J. Mol. Sci.*– 2022.– V.23, №23.– Pp.14840-14862.
6. Mukhtar Sh., Hassan A., Morsy N., Hafez T. Overview on Synthesis, Reactions, Applications, and Biological Activities of Schiff Bases // *Egyptian Journal of Chemistry*.– 2021.– V.64, №11.– Pp.6541-6554.
7. Baluja S., Solanki A., Kachhadia N. Evaluation of biological activities of some Schiff bases and metal complexes // *Journal of the Iranian Chemical Society*.– 2006.– V.3.– Pp.312-317.
8. Shivhare R., Danao K., Nandurkar D., Rokde V. Schiff Base as Multifaceted Bioactive Core // in book «Schiff Base in Organic, Inorganic and Physical Chemistry».– 2022.– 362 p.
9. Mohammad A. An overview on synthesis and medicinal chemistry potentials of biologically active antimicrobial Schiff's bases and its complexes: a review // *Moroccan Journal of Chemistry*.– 2015.– V.3, №3.– Pp.627-652.
10. Sahu R., Thakur D.S., Kashyap P. Schiff Base: An Overview of its Medicinal Chemistry Potential for New Drug Molecules // *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Nanotechnology*.– 2012.– V.5, №3.– Pp.16-38.
11. Suresh R., Sakthinathan S.P., Kamalakkannan D., Ranganathan K. Solvent-free synthesis of azomethines, spectral correlations and antimicrobial activities of some *E*-benzylidene-4-chlorobenzenamines // *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*.– 2015.– V.29, №2.– Pp.275-290.
12. Omid S., Kakanejadifard A. A review on biological activities of Schiff base, hydrazone, and oxime derivatives of curcumin // *RSC Advances*.– 2020.– V.10, №50.– Pp.30186-30202.
13. Unluer D., Unver Y., Bektas E., Direkel Sh. Synthesis, Biological Activities and Molecular Docking Studies of New Schiff Bases Derivatives // *Gumuhane universitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*.– 2020.– V.10, №3.– Pp.681-694.
14. Gunduzalp A.B., Ozsen I., Alyar H., Ozbek N. Biologically active Schiff bases containing thiophene/furan ring and their copper(II) complexes: Synthesis, spectral, nonlinear optical and density functional studies // *Journal of Molecular Structure*.– 2016.– V.1120.– Pp.259-266.
15. Mobinikhaledi A., Jabbarpour M., Hamta A. Synthesis of some novel and biologically active Schiff bases bearing a 1,3,4-thiadiazole moiety under acidic and PTC conditions // *J. Chilean Chem. Soc.*– 2011.– V.56, №3.– Pp.812-814.

References

1. Zoubi W. [Biological Activities of Schiff Bases and Their Complexes: A Review of Recent Works]. *International Journal of Organic chemistry*, 2013, vol.3, no.3A, pp.73-95.
2. Dutta D., Bhattacharyya N.K., Biswas J. [A review on synthesis and biological activity of Schiff Bases]. *Indian Journal of Chemistry*, 2021, vol.60B, pp.1478-1489.
3. da Silva C., Modolo V., Alves R.B., Resende M. [Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities]. *Journal of Advanced Research*, 2011, vol.2, no.1, pp.1-8.
4. Ceramella J., Iacopetta D., Catalani A., Cinllo F. [A Review on the Antimicrobial Activity of Schiff Bases: Data Collection and Recent Studies]. *Antibiotics (Basel)*, 2022, vol.11, no.2, pp.191-203.
5. Sinicropi M.S., Ceramella J., Catalano A., Mariconda A. [Metal Complexes with Schiff Bases: Data Collection and Recent Studies on Biological Activities]. *Inter. J. Mol. Sci.*, 2022, vol.23, no.23, pp.14840-14862.
6. Mukhtar Sh., Hassan A., Morsy N., Hafez T. [Overview on Synthesis, Reactions, Applications, and Biological Activities of Schiff Bases]. *Egyptian Journal of Chemistry*, 2021, vol.64, no.11, pp.6541-6554.
7. Baluja S., Solanki A., Kachhadia N. [Evaluation of biological activities of some Schiff bases and metal complexes]. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2006, vol.3, pp.312-317.
8. Shivhare R., Danao K., Nandurkar D., Rokde V. [Schiff Base as Multifaceted Bioactive Core]. in book *Schiff Base in Organic, Inorganic and Physical Chemistry*, 2022, 362 p.
9. Mohammad A. [An overview on synthesis and medicinal chemistry potentials of biologically active antimicrobial Schiff's bases and its complexes: a review]. *Moroccan Journal of Chemistry*, 2015, vol.3, no.3, pp.627-652.
10. Sahu R., Thakur D.S., Kashyap P. [Schiff Base: An Overview of its Medicinal Chemistry Potential for New Drug Molecules] *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Nanotechnology*, 2012, vol.5, no.3, pp.16-38.
11. Suresh R., Sakthinathan S.P., Kamalakkannan D., Ranganathan K. [Solvent-free synthesis of azomethines, spectral correlations and antimicrobial activities of some *E*-benzylidene-4-chlorobenzenamines]. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 2015, vol.29, no.2, pp.275-290.
12. Omid S., Kakanejadifard A. [A review on biological activities of Schiff base, hydrazone, and oxime derivatives of curcumin]. *RSC Advances*, 2020, vol.10, no.50, pp.30186-30202.
13. Unluer D., Unver Y., Bektas E., Direkel Sh. [Synthesis, Biological Activities and Molecular Docking Studies of New Schiff Bases Derivatives]. *Gumuhane universitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2020, vol.10, no.3, pp.681-694.
14. Gunduzalp A.B., Ozsen I., Alyar H., Ozbek N. [Biologically active Schiff bases containing thiophene/furan ring and their copper(II) complexes: Synthesis, spectral, nonlinear optical and density functional studies]. *Journal of Molecular Structure*, 2016, vol.1120, pp.259-266.
15. Mobinikhaledi A., Jabbarpour M., Hamta A. [Synthesis of some novel and biologically active Schiff bases bearing a 1,3,4-thiadiazole moiety under acidic and PTC conditions]. *J. Chilean Chem. Soc.*, 2011, vol.56, no.3, pp.812-814.

16. Hussain I., Ullah A., Khan A. Synthesis, Characterization and Biological Activities of Hydrazone Schiff Base and its Novel Metals Complexes // *Sains Malaysiana*.– 2019.– V.48, №7.– Pp.1439-1446.
17. Janowska S., Khylyuk D., Janowski M., Kosikowski U. Synthesis and Biological Evaluation of New Schiff Bases Derived from 4-Amino-5-(3-fluorophenyl)-1,2,4-triazole-3-thione // *Molecules*.– 2023.– V.28, №6.– Pp.2718-2723.
18. Sinha G.K., Priya A., Sonai P., Narayan S. Synthesis and Biological Activity of Some Schiff Bases from Phthalimides // *Universal Journal of Chemistry*.– 2017.– V.5, №2.– Pp.36-42.
19. Arunadevi A., Raman N. Biological response of Schiff base metal complexes incorporating amino acids – a short review // *Journal of Coordination Chemistry*.– 2020.– V.73, №15.– Pp.2095-2116.
20. Joshi N., Mule S., Gore V., Suryawanshi R. Synthesis and Biological Study of Novel Schiff Base (1-(3-(4-fluorophenyl)-1-isopropyl-1H-indol-2-yl)methylene) hydrazine) Ligand and Metal Complexes // *Journal of Exploratory Research in Pharmacology*.– 2022.– V.7, №3.– Pp.202-207.
21. Gonsalves H., Attjioui M., Ferreira A.P., Dockal E.R. Synthesis, Characterization and Biological Activities of Biopolymeric Schiff Bases Prepared with Chitosan and Salicylaldehydes and Their Pd(II) and Pt(II) Complexes // *Molecules*.– 2017.– V.22, №11.– Pp.1987-1996.
22. Raouf O., Selim S., Mohamed H., Abdel-Gawad O. Synthesis, Characterization and Biological Activity of Schiff Bases Based on Chitosan and Acetophenone Derivatives // *Advanced Journal of Chemistry – Section A*.– 2020.– V.3, №3.– Pp.274-282.
23. Dawood R.S. Synthesis, Characterization and Biological Activity Study of Some New Schiff Bases Derived From Phenyl quinoline-2(1H)-one // *Al-Anbar J. Vet. Sci.*– 2012.– V.5, №2.– Pp.114-122.
24. Sivakumar K., Chandrasekaran V. Synthesis, characterization, DNA cleavage and biological activities of Schiff base derived from *p*-phenylenediamine, benzyl and 3-aminocoumarin and their transition metal compound // *Journal of Critical Reviews*.– 2020.– V.7, №4.– Pp.2769-2778.
25. Gupta A.A., Sengupta A.K. Synthesis of some new Schiff bases derived from camphor and their biological activities // *Current Science*.– 1982.– V.51, №18.– Pp.887-889.
26. Weng Q., Jinquan J., Chen X., Dengwang L. Controllable Synthesis and Biological Application of Schiff Bases from D-Glucosamine and Terephthalaldehyde // *ACS Omega*.– 2020.– V.5, №38.– Pp.24864-24870.
27. Biradar Sh., Narte D.V., Kale R., Momin K. Synthesis, Spectral and Biological Studies of DHA Schiff Bases // *Journal of Applied Organometallic Chemistry*.– 2021.– V.1, №1.– Pp.41-47.
28. Bollikolla H., Khandapu B., Saketi J., Anandarn R. Synthesis of Thiophene-Based Flavone Schiff Base Derivatives and a Comparison of Biological Activities with Furanflavone Analogs // *Iranian Journal of Chemistry and Cmecical Engineering*.– 2022.– V.41, №8.– Pp.2616-2627.
29. Alam M.S., Lee D.U., Bari L. Antibacterial and Cytotoxic Activities of Schiff Base Analogues of 4-Aminoantipyrene // *J. Kor. Soc. Applied Biol. Chem.*– 2014.– V.57, №5.– Pp.613-619.
30. Pathak P., Jolly V.S., Sharma K.P. Synthesis and Biological Activities of Some New Substituted Arylazo Schiff Bases // *Oriental Journal of Chemistry*.– 2022.– V.16, №7.– Pp.159-165.
16. Hussain I., Ullah A., Khan A. [Synthesis, Characterization and Biological Activities of Hydrazone Schiff Base and its Novel Metals Complexes]. *Sains Malaysiana*, 2019, vol.48, no.7, pp.1439-1446.
17. Janowska S., Khylyuk D., Janowski M., Kosikowski U. [Synthesis and Biological Evaluation of New Schiff Bases Derived from 4-Amino-5-(3-fluorophenyl)-1,2,4-triazole-3-thione]. *Molecules*, 2023, vol.28, no.6, pp.2718-2723.
18. Sinha G.K., Priya A., Sonai P., Narayan S. [Synthesis and Biological Activity of Some Schiff Bases from Phthalimides]. *Universal Journal of Chemistry*, 2017, vol.5, no.2, pp.36-42.
19. Arunadevi A., Raman N. [Biological response of Schiff base metal complexes incorporating amino acids - a short review]. *Journal of Coordination Chemistry*, 2020, vol.73, no.15, pp.2095-2116.
20. Joshi N., Mule S., Gore V., Suryawanshi R. [Synthesis and Biological Study of Novel Schiff Base (1-(3-(4-fluorophenyl)-1-isopropyl-1H-indol-2-yl)methylene) hydrazine) Ligand and Metal Complexes]. *Journal of Exploratory Research in Pharmacology*, 2022, vol.7, no.3, pp.202-207.
21. Gonsalves H., Attjioui M., Ferreira A.P., Dockal E.R. [Synthesis, Characterization and Biological Activities of Biopolymeric Schiff Bases Prepared with Chitosan and Salicylaldehydes and Their Pd(II) and Pt(II) Complexes]. *Molecules*, 2017, vol.22, no.11, pp.1987-1996.
22. Raouf O., Selim S., Mohamed H., Abdel-Gawad O. [Synthesis, Characterization and Biological Activity of Schiff Bases Based on Chitosan and Acetophenone Derivatives]. *Advanced Journal of Chemistry – Section A*, 2020, vol.3, no.3, pp.274-282.
23. Dawood R.S. [Synthesis, Characterization and Biological Activity Study of Some New Schiff Bases Derived From Phenyl quinoline-2(1H)-one]. *Al-Anbar J. Vet. Sci.*, 2012, vol.5, no. 2, pp.114-122.
24. Sivakumar K., Chandrasekaran V. [Synthesis, characterization, DNA cleavage and biological activities of Schiff base derived from *p*-phenylenediamine, benzyl and 3-aminocoumarin and their transition metal compound]. *Journal of Critical Reviews*, 2020, vol.7, no.4, pp.2769-2778.
25. Gupta A.A., Sengupta A.K. [Synthesis of some new Schiff bases derived from camphor and their biological activities]. *Current Science*, 1982, vol.51, no.18, pp.887-889.
26. Weng Q., Jinquan J., Chen X., Dengwang L. [Controllable Synthesis and Biological Application of Schiff Bases from D-Glucosamine and Terephthalaldehyde]. *ACS Omega*, 2020, vol.5, no.38, pp.24864-24870.
27. Biradar Sh., Narte D.V., Kale R., Momin K. [Synthesis, Spectral and Biological Studies of DHA Schiff Bases]. *Journal of Applied Organometallic Chemistry*, 2021, vol.1, no.1, pp.41-47.
28. Bollikolla H., Khandapu B., Saketi J., Anandarn R. [Synthesis of Thiophene-Based Flavone Schiff Base Derivatives and a Comparison of Biological Activities with Furanflavone Analogs]. *Iranian Journal of Chemistry and Cmecical Engineering*, 2022, vol.41, no.8, pp.2616-2627.
29. Alam M.S., Lee D.U., Bari L. [Antibacterial and Cytotoxic Activities of Schiff Base Analogues of 4-Aminoantipyrene]. *J. Kor. Soc. Applied Biol. Chem.*, 2014, vol.57, no.5, pp.613-619.
30. Pathak P., Jolly V.S., Sharma K.P. [Synthesis and Biological Activities of Some New Substituted Arylazo Schiff Bases]. *Oriental Journal of Chemistry*, 2022, vol.16, no.7, pp.159-165.

Ю. И. Пузин (д.х.н., проф.)¹, П. Ю. Пузин (к.х.н., нач. лаб.)²**ВЛИЯНИЕ ТИТАНОЦЕНДИХЛОРИДА НА РАСТВОРНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

¹ Санкт-Петербургский горный университет,
кафедра химических технологий и переработки энергоносителей
199106, Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия, д.2; e-mail: ppuziny@mail.ru
² ООО Промхимэкология, г. Санкт-Петербург; e-mail: Pave1013@mail.ru

Yu. I. Puzin, P. Yu. Puzin

EFFECT OF TITANOCENE DICHLORIDE ON SOLUTION POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE

¹ St. Petersburg Mining University
2, 21st Line, 199106, St. Petersburg, Russia; e-mail: ppuziny@mail.ru
² Promhimekologiya LLC, St. Petersburg; e-mail: Pave1013@mail.ru

Исследовано влияние титаноцендихлорида на процесс растворной полимеризации метилметакрилата, проведенной в средах, отличающихся полярностью: бензоле, толуоле, этилацетате. Показано, что скорость полимеризации в присутствии добавкикратно увеличивается, а энергия активации существенно снижается; при проведении процесса в наиболее полярном этилацетате влияние титаноцендихлорида на процесс наиболее значительно.

Ключевые слова: метилметакрилат; полярность среды; растворная полимеризация; титаноцендихлорид.

The effect of titanocene dichloride on the solution polymerization of methyl methacrylate to be carried out in media differing in polarity (benzene, toluene, ethyl acetate) was investigated. It has been shown that the rate of polymerization in the presence of the additive increases repeatedly, and the activation energy is significantly reduced; when the process is carried out in the most polar solvent (ethyl acetate), the influence of titanocene dichloride on the process is most significant.

Key words: methyl methacrylate; solution polymerization; solvent polarity; titanocene dichloride.

Полимерные материалы широко используются в промышленности и быту. В горном деле они находят применение, например, в качестве средств для обеспечения бесперебойной работы нефте- и газодобывающего оборудования¹, в горнодобывающих и горнотранспортных работах². На основе функционализированных полимеров выпускают многочисленные добавки, улучшающие эксплуатационные свойства топлив и масел^{3,4}. Водорастворимые полимеры используются, в том числе, для влияния на стабильность дисперсий и очистки сточных вод⁵.

К наиболее распространенным методам получения полимеров в промышленности относятся, прежде всего, блочная, растворная, суспензионная, эмульсионная (латексная) полимеризации⁶.

Проводя полимеризацию в растворах, получают ряд ценных промышленных полимеров: полиэтилен, полипропилен, полиакрилаты, полиэферы и т.д.⁶. Подбирая растворитель, можно ме-

нять в широких пределах как скорость, температуру проведения процесса, так и молекулярно-массовые характеристики продукта вплоть до глубоких конверсий мономера.

С другой стороны, наличие растворителя дает возможность влиять и на механизм полимеризации путем введения добавок, которые могут, например, перевести процесс из свободно-радикального в комплексно-радикальный⁷. В качестве таковых известны, в частности, бис-сульфиды геминальной структуры⁸, амины⁹. В их присутствии существенно падает энергия активации стадии иницирования процесса синтеза. Так, при использовании перекисей она не превышает 60–80 кДж/моль (без добавок 120–170 кДж/моль)^{7,9}. Снижение энергии активации дает возможность осуществлять синтез полимера при температурах, близких к комнатным, наряду с уменьшением вероятности образования побочных продуктов.

Введение различных добавок, а также изменение их концентрации дает возможность варьировать не только скорость синтеза, но и молеку-

Дата поступления 12.02.24

лярные массы полимера и их распределение, что сказывается на важных свойствах последнего. Для растворной полимеризации это особенно важно, так как скорость процесса, как и молекулярная масса синтезируемого полимера, в данном случае меньше, чем при полимеризации в массе (блоке). Поэтому проведение растворной полимеризации в присутствии таких добавок может быть эффективным методом проведения процесса в требуемом и наиболее оптимальном режиме.

Широко известные восстановители пероксидов неорганической природы непосредственно в органических средах использовать не удастся вследствие их плохой растворимости в органических, особенно малополярных веществах. Поэтому пристальное внимание исследователей вызывают металлокомплексные соединения, содержащие, помимо металла в невысоких степенях окисления (восстановитель), органические группы (лиганды), способные обеспечить как растворимость в органических средах, так и координацию соединения с пероксидным инициатором и/или мономером.

Среди таких соединений многие исследователи обращают внимание на металлсодержащие соединения ценовой структуры. Прежде всего, это ферроцен, титано-, цирконо- и гафноцендихлориды, а также их производные^{10, 11}. Это связано еще и с тем, что металлоцены устойчивы в обычных условиях. Более того, они сохраняют ее (относительно, в зависимости от строения металлоцена) в полимеризующейся системе. К тому же, в результате их присутствия процесс (в массе) кратно ускоряется, а макромолекулы получаемого полимера обогащаются последовательностями регулярного строения, полидисперсность уменьшается^{10–12}.

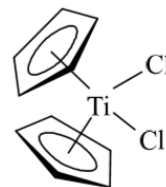
При рассмотрении механизма протекания радикальной полимеризации в растворах считают^{13, 14}, что ей присущи те же закономерности, что и для процесса в блоке. Но при полимеризации в массе установлено, что в присутствии металлоценов меняется механизм процесса: вследствие взаимодействия металлоцена с инициатором, а также и радикалом роста появляются стадии, характерные не свободно-радикальному, а комплексно-радикальному механизму^{15, 16}. Такое поведение металлоценов, помимо химических доказательств^{10–12}, подтверждено и квантово-химическими расчетами¹⁶. В случае титаноцендихлорида (ТЦ) отмечено¹⁷, что его воздействие на скорость полимеризации в массе слабее по сравнению с ферроценом, но при этом он активно взаимодействует с радикалами роста цепи, то есть процесс ярко приобретает черты комплексно-радикального механизма.

Поведение металлоценов в растворной полимеризации виниловых мономеров малоизучено. В случае ферроцена установлено¹⁸, что в его при-

сутствии скорость процесса растет многократно, но при этом брутто-энергия активации заметно уменьшается. При этом, меняя концентрацию добавки, можно обеспечить скорость полимеризации даже выше, чем при полимеризации в массе.

При переходе от блочной к растворной полимеризации к стадиям процесса добавляются те, которые связаны с влиянием среды как непосредственно на полимеризацию, так и на взаимодействие металлоцена и с мономером, и с инициатором. Эти процессы наблюдаются как в случае ферроцена¹⁹, так и титаноцендихлорида²⁰, причем их вклад усиливается при росте полярности среды.

Поэтому изучение протекания полимеризации различных винильных мономеров в средах-растворителях разной полярности, для возбуждения которой применяют системы металлоценов–пероксиды, является важным и актуальным. В настоящей работе приведены результаты исследования процесса полимеризации метилметакрилата в различных, различающихся полярностью средах: бензоле, толуоле и этилацетате, инициированной системой пероксид бензоила и титаноцендихлорид.



Титаноцендихлорид (ТЦ)

Материалы и методы исследования

Метилметакрилат (ММА) очищали многократным промыванием 10%-ным раствором NaOH, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции по фенолфталеину. Промытый мономер сушили безводным сульфатом магния, и дважды перегоняли в вакууме при остаточном давлении 70 мм рт. ст. Отбирали фракцию, кипящую при 69 °С; плотность 0.945 г/см³ при 20 °С.

Растворители после очистки общепринятыми методами²¹ по своим характеристикам соответствовали литературным данным.

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

Титаноцендихлорид (ТЦ) использовали химически чистый, реактивный, кристаллический, $T_{пл.}$ 290 °С.

Полимеризацию проводили по известной методике²² в интервале температур от 30 до 60 °С, которые поддерживали с точностью ± 0.05 °С. Начальные концентрации веществ в растворе составляли: 5 моль/л ММА, 0.01 моль/л ПБ и ТЦ.

За изменением концентрации мономера следили методом отбора проб, содержание ММА в которых определяли бромид-броматным методом по описанной методике²³.

Результаты и их обсуждение

Полученные результаты показывают, что при добавлении титаноцендихлорида процесс растворной полимеризации заметно ускоряется (рис. 1, табл. 1). При этом максимальное ускорение наблюдается при начальных конверсиях мономера.

Также видно, что при понижении температуры относительный рост скорости полимеризации в присутствии ТЦ сохраняется. Важно отметить, что в присутствии металлоцена энергия активации полимеризации существенно меньше (табл. 1), причем в бензоле ее значение уменьшается в 2.7 раза, в толуоле – в 2.2 раза, а в этилацетате – в 2.6 раза.

В целом, кинетические характеристики полимеризации ММА в бензоле (табл.1) и в массе¹⁷ близки друг к другу. При полимеризации в более полярных растворителях отмеченные зависимости сохраняются. Но если процесс проводить в среде этилацетата, самого полярного из исследованных растворителей, титаноцендихлорид вызывает наиболее сильный рост скорости (табл. 1).

Таким образом, растворная полимеризация метилметакрилата кратно ускоряется при введении ТЦ. При этом брутто-энергия активации уменьшается втрое.

Среди металлоценов, влияние которых на процесс радикальной полимеризации в массе (блоке) наиболее изучено, нужно выделить ферроцен. В его присутствии многократно (до 8 раз) увеличивается скорость макросинтеза^{11, 19}.

Причины этого изучались довольно детально. Подтверждено как химическими экспериментами,

так и квантово-химическими расчетами, что формируется промежуточный комплекс ферроцена с пероксидом бензоила, который в дальнейшем влияет как на скорость инициирования, так и на его эффективность.

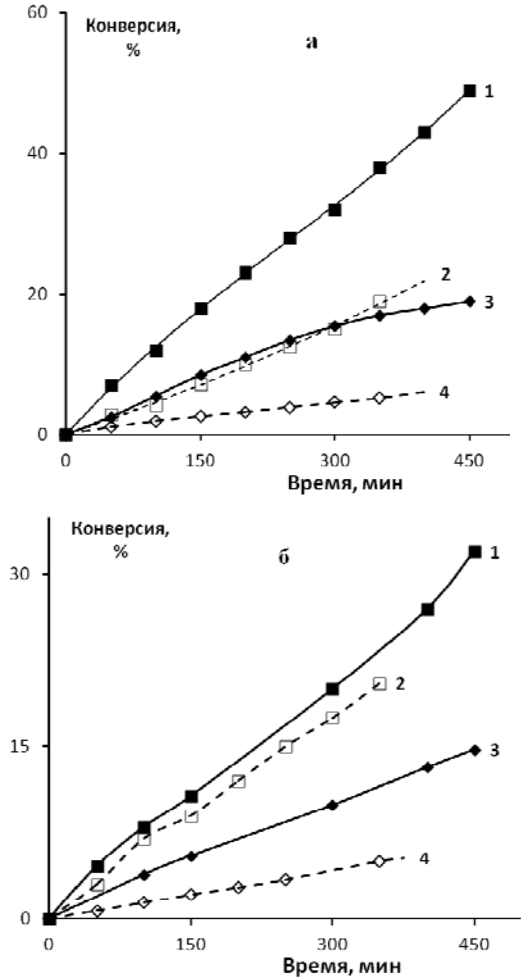


Рис. 1. Кинетические зависимости полимеризации ММА: а – в этилацетате; б – в бензоле. Инициирование 0.01 моль/л ПБ в присутствии 0.01 моль/л ТЦ (1,2) и в его отсутствие (3,4). Температура 60 °С (1,3) и 50 °С (2,4)

Таблица 1

Кинетические параметры растворной полимеризации ММА в бензоле, толуоле и этилацетате при различных температурах в присутствии 0.01 моль/л ТЦ: инициатор – ПБ, 0.01 моль/л; концентрация мономера ММА 5 моль/л; ε – диэлектрическая проницаемость растворителя

Температура, °C	Скорость полимеризации, $\times 10^3$, моль/(л·мин)		Энергия активации, ± 0.5 кДж/моль	
	без металлоцена	добавление ТЦ	без металлоцена	добавление ТЦ
Растворитель – бензол ($\varepsilon = 2.284$)				
40	0.72	3.86	75.1	28.5
50	1.90	6.17		
60	4.71	7.40		
Растворитель – толуол ($\varepsilon = 2.379$)				
40	0.71	4.03	77.8	35.6
50	1.75	6.24		
60	4.33	9.12		
Растворитель – этилацетат ($\varepsilon = 6.02$)				
40	0.90	6.44	66.8	24.9
50	1.71	9.55		
60	4.22	11.16		

Растворная полимеризация метилметакрилата также значительно ускоряется в присутствии ферроцена¹⁸, причем полидисперсность получаемого полимера сохраняется²⁴.

При переходе от ферроцена к титаноцендихлориду, нужно учитывать, что атом титана, в отличие от железа, находится в положительной степени окисления, и его потенциал ионизации, составляющий 9.0 эВ, выше, чем у ферроцена (6.9 эВ)¹⁶. Поэтому начальная скорость полимеризации в массе в присутствии ферроцена кратно выше, чем в случае титаноцендихлорида²⁵.

Ранее было показано, что в присутствии ТЦ не только ускоряется процесс полимеризации в массе, но и существенно меняются среднечисленная и среднемассовая молекулярные массы получаемого полимера¹⁷. Спектральными методами было обнаружено комплексообразование Cr_2TiCl_2 с метилметакрилатом и пероксидом бензоила²⁵. Отмечалось²⁵, что при этом происходит взаимодействие и с радикалом роста цепи, и в процессе начинает реализовываться комплексно-радикальный механизм.

Более того, квантово-химические исследования взаимодействий в ходе полимеризации в массе показали¹⁶, что титаноцендихлорид участвует во всех стадиях процесса и переводит его в режим комплексно-радикальной полимеризации. При этом атом титана меняет валентность (схема 1).

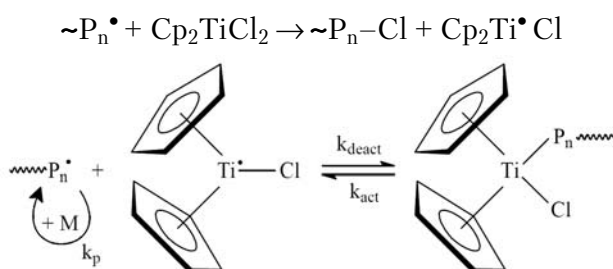


Схема 1. Комплексно-радикальная полимеризация в присутствии Cr_2TiCl_2 : P_n – радикал роста цепи; M – мономер

На основе проведенных расчетов были предложены наиболее вероятные структуры переходных комплексов ТЦ как с пероксидом бензоила (структура А, схема 2), мономером (структура Б, схема 2), так и с радикалом роста при полимеризации метилметакрилата (схема 1). Важно учесть, что комплексы характеризуются невысокими теплотами образования. Следовательно, протекание полимеризации будет сильно зависеть от условий проведения процесса, особенно в случае растворной полимеризации.

Как известно, титаноцендихлорид является дипольной молекулой, поэтому изменение полярности среды будет сказываться как на ходе процесса, так и на свойствах получаемого полимера.

В работе²⁰ было показано, что в сильнополярных средах наиболее ярко проявляется взаимодействие ТЦ с мономером – метилметакрилатом. Так как этилацетат – самый полярный из исследованных растворителей, можно предположить, что самое значительное ускорение будет наблюдаться именно в нем. Действительно, значения скорости полимеризации максимальны именно при осуществлении процесса в этилацетате (табл.1).

При этом, добавляя ТЦ, можно повысить скорости полимеризации в растворе до величин, характерных для процесса в массе: так, скорость блочной полимеризации ММА при 60 °С достигает значения $9.23 \cdot 10^{-3}$ моль/(л·мин)^{11,25}, что сопоставимо со скоростью полимеризации в этилацетате при 50 °С или в толуоле при 60 °С в присутствии ТЦ (табл. 1).

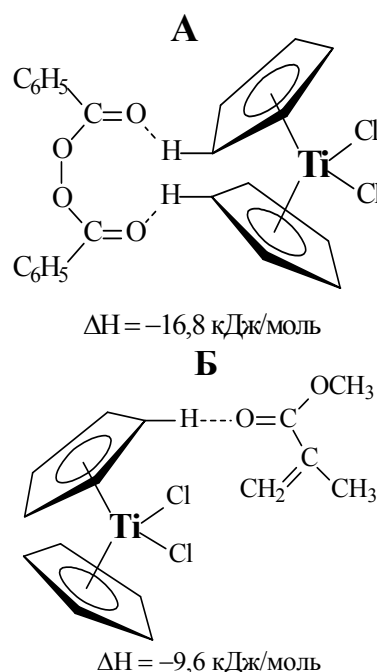


Схема 2. Строение наиболее вероятных промежуточных состояний при взаимодействии титаноцендихлорида с пероксидом бензоила (А) и метилметакрилатом (Б)

Таким образом, введение титаноцендихлорида позволяет значительно ускорить процесс растворной полимеризации метилметакрилата, при этом энергия активации существенно падает, что дает возможность вести полимеризацию при более низких температурах и, тем самым, снизить энергозатраты. Обнаружена связь роста скорости и снижения энергии активации с полярностью растворителя: в наибольшей степени они меняются в при проведении полимеризации в самом полярном растворителе (из исследованных). Важно, что применение титаноцендихлорида не требует внесения принципиальных изменений в производственный процесс проведения растворной (со)полимеризации.

Литература

1. Литвиненко В.С., Николаев Н.И. Разработка утяжеленных биополимерных растворов для капитального ремонта скважин // Записки Горного института. – 2012. – Т.199. – С.375-378.
2. Кондрашева Н.К., Киреева Е.В., Зырянова О.В. Разработка новых составов для борьбы с пылеобразованием в горнодобывающей и горнотранспортной промышленности // Записки Горного института. – 2021. – Т.248. – С.272-280.
3. Митусова Т.Н., Кондрашева Н.К., Лобашова М.М., Ершов М.А., Рудко В.А. Влияние диспергирующих присадок и компонентного состава на стабильность судовых высоковязких топлив // Записки Горного института. – 2017. – Т.228. – С.722.
4. Габдулхаков Р.Р., Рудко В.А., Поваров В.Г., Уголков В.Л., Пягай И.Н., Смышляева К.И. Технология получения нефтяного игольчатого кокса при переработке декантоя с использованием полистирола в качестве полимерной мезогенной добавки // АКС Омега. – 2021. – Т.6, №30. – С.1995-20005.
5. Новаков И.А., Навроцкий А.В., Малышева Ж.Н., Дрябина С.С., Радченко Ф.С., Радченко С.С. Пиридиниевые катионные полиэлектролиты в процессах разделения дисперсий и очистки сточных вод // Записки Горного института. – 2001. – Т.149. – С.104-106.
6. Николаев А.Ф., Крыжановский В.К., Бурлов В.В., и др. Технология полимерных материалов. – СПб: Изд-во «Профессия», 2008. – 544 с.
7. Grishin D.F., Ignatov S.K., Shchepalov A.A., Razuvaev A.G. Mechanism of the controlled radical polymerization of styrene and methyl methacrylate in the presence of dicyclopentadienyltitanium dichloride // Applied Organometallic Chemistry. – 2004. – V.18. – Pp.271-276.
8. Puzin Yu.I., Leplyanin G.V. Sulfur organic initiators applied to radical polymerization // Sulfur Reports. – 1990. – V.10, №1. – Pp.1-22.
9. Заикина А.В., Ярмухамедова Э.И., Пузин Ю.И., Монаков Ю.Б. Исследование полимеризации метилметакрилата, инициированной системой N,N-диметил-N-бензиламин–пероксид бензоила // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. – 2010. – Т.53, №3. – С.86-89.
10. Shchepalov A.A., Grishin D.F. Dicyclopentadienyltitanium chlorides as regulators of free-radical polymerization of vinyl monomers // Polymer science. Series A. – 2008. – V.50, №4. – С.382-387.
11. Puzin Yu.I., Yumagulova R.Kh., Kraikin V.A. Radical polymerization of methyl methacrylate and styrene in the presence of ferrocene // Eur.Polym.J. – 2001. – V.37, №9. – P.1801.
12. Puzin Yu.I., Yumagulova R.Kh., Kraikin V.A., Ionova I.A., Prochukhan Yu.A. Effect of ferrocene on the radical polymerization of methyl methacrylate // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2000. – Т.42, №4. – С.694-695.
13. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. – М.: Изд-во Юрайт, 2015. – 602 с.
14. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. – М.: ИЦ «Академия», 2010. – 368 с.
15. Исламова Р.М., Садыкова Г.Р., Пузин Ю.И., Спирин Л.В., Крайкин В.А., Монаков Ю.Б. Влияние трехкомпонентной иницирующей системы фер-

References

1. Litvinenko V.S., Nikolaev N.I. [Razrabotka utyazhelennykh biopolimernykh rastvorov dlya kapital'nogo remonta skvazhin]. *Zapiski Gornogo instituta*, 2012, vol.199, pp.375-378.
2. Kondrasheva N.K., Kireeva E.V., Zyryanova O.V. [Razrabotka novykh sostavov dlya bor'by s pyleobrazovaniem v gornodobyvayushhey i gornotransportnoy promyshlennosti]. *Zapiski Gornogo instituta*, 2021, vol.248, pp.272-280.
3. Mitusova T.N., Kondrasheva N.K., Lobashova M.M., Ershov M.A., Rudko V.A. [Vliyanie dispergiruyushhih prisadok i komponentnogo sostava na stabil'nost' sudovykh vysokovyzkikh topliv]. *Zapiski Gornogo instituta*, 2017, vol.228, p.722.
4. Gabdulkhakov R.R., Rudko V.A., Povarov V.G., Ugolkov V.L., Pyagay I.N., Smyshlyaeva K.I. [Tekhnologiya polucheniya neftyanogo igol'chatogo koksa pri pererabotke dekantoylya s ispol'zovaniem polistirola v kachestve polimernoy mezogennoy dobavki]. *AKS Omega*, 2021, vol.6, no.30, pp.1995-20005.
5. Novakov I.A., Navrotskiy A.V., Malysheva Zh.N., Dryabina S.S., Radchenko F.S., Radchenko S.S. [Piridinievye kationnye polielektrolity v protsessakh razdeleniya dispersiy i ochistki stochnykh vod]. *Zapiski Gornogo instituta*, 2001, vol.149, pp.104-106.
6. Nikolaev A.F., Kryzhanovskiy V.K., Burlov V.V. i dr. *Tekhnologiya polimernykh materialov* [Polymer Materials Technology]. Saint Petersburg, Professiya Publ., 2008, 544 p.
7. Grishin D.F., Ignatov S.K., Shchepalov A.A., Razuvaev A.G. [Mechanism of the controlled radical polymerization of styrene and methyl methacrylate in the presence of dicyclopentadienyltitanium dichloride]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2004, vol.18, pp.271-276.
8. Puzin Yu.I., Leplyanin G.V. [Sulfur organic initiators applied to radical polymerization]. *Sulfur Reports*, 1990, vol.10, no.1, pp.1-22.
9. Zaikina A.V., Yarmukhamedova E.I., Puzin Yu.I., Monakov Yu.B. *Issledovaniye polimerizatsii metilmetakrilata, initsirovannoy sistemoy N,N-dimetil-N-benzilamin–peroksid benzoila* [Issledovanie polimerizatsii metilmetakrilata, initsirovannoy sistemoy N,N-dimetil-N-benzilamin–peroksid benzoila]. *Issledovaniye polimerizatsii metilmetakrilata, initsirovannoy sistemoy N,N-dimetil-N-benzilamin–peroksid benzoila* [News of higher educational institutions. Series Chemistry and chemical technology], 2010, vol.53, no.3, pp.86-89.
10. Shchepalov A.A., Grishin D.F. [Dicyclopentadienyltitanium chlorides as regulators of free-radical polymerization of vinyl monomers]. *Polymer science. Series A*, 2008, vol.50, no.4, pp.382-387.
11. Puzin Yu.I., Yumagulova R.Kh., Kraikin V.A. [Radical polymerization of methyl methacrylate and styrene in the presence of ferrocene]. *Eur.Polym.J.*, 2001, vol.37, no.9, p.1801.
12. Kraykin V.A., Ionova I.A., Puzin Yu.I., Yumagulova R.Kh., Monakov Yu.B. [Effect of ferrocene on the radical polymerization of methyl methacrylate]. *Polymer Science, Series B*, 2000, vol.42, no.3-4, pp.90-93.
13. Kireev V.V. *Vysokomolekulyarnye soedineniya* [High molecular weight compound]. Moscow, Yurayt Publ., 2015, 602 p.
14. Semchikov Yu.D. *Vysokomolekulyarnye soedineniya* [High molecular weight compound]. Moscow, Akademiya Publ., 2010, 368 p.

- роцен–цирконоцендихлорид–пероксид бензоила на процесс радикальной полимеризации метилметакрилата // Высокомолекулярные соединения. Серия Б.– 2008.– Т.50, №5.– С.938-944.
16. Янборисов В.М., Султанова А.А., Колесов С.В., Фризен А.К., Улитин Н.В. Моделирование механизма полимеризации метилметакрилата в присутствии азобисизобутиронитрила и ферроцена методом Монте-Карло // Вестник Технологического университета.– 2015.– Т.18, №18.– С.51-53.
 17. Колесов С.В., Юмагулова Р.Х., Прокудина Е.М., Пузин Ю.И., Кузнецов С.И., Попова И.А. Влияние титаноцендихлорида на радикальную полимеризацию метилметакрилата // Высокомолекулярные соединения. Серия Б.– 2003.– Т.45, №2.– С.324-328.
 18. Пузин Ю.И., Пузин П.Ю. Влияние ферроцена на растворную полимеризацию метилметакрилата // SOCAR Proceedings Special issue.– 2022.– №1.– P.1-5.
 19. Пузин Ю.И., Кузнецов С.И., Голованов А.А. Взаимодействие ферроцена со стиролом и метилметакрилатом в средах разной полярности. // ЖОХ.– 2017.– Т.87, №5.– С.838-843.
 20. Пузин Ю.И., Захарова Е.М., Пузин П.Ю., Мастобаев Б.Н., Пименов А.В. Взаимодействие металлоцендихлоридов титана, циркония и гафния со стиролом и метилметакрилатом в средах разной полярности // ЖОХ.– 2019.– Т.89, №4.– С.620-626.
 21. Органикум. Т.2.– М.:Мир, 2008.– 488с.
 22. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений.– Л.: Химия, 1972.– 415 с.
 23. Сиггия С., Ханна Дж.Г. Количественный органический анализ по функциональным группам.– М.: Химия, 1983.– 672 с.
 24. Пузин Ю.И., Пузин П.Ю. Молекулярно-массовые характеристики полиметилметакрилата, полученного растворной полимеризацией в присутствии ферроцена // SOCAR Proceedings.– 2023.– №1.– С.152-156.
 25. Исламова Р.М., Пузин Ю.И., Крайкин В.А., Фатыхов А.А., Монаков Ю.Б., Джемилев У.М. Регулирование процесса полимеризации метилметакрилата тройными иницирующими системами // ЖПХ.– 2006.– Т.79, №9.– С.1525-1528.
 26. Фризен А. К., Хурсан С. Л., Монаков Ю. Б. Стереорегулирующее действие титаноцендихлорида в радикальной полимеризации метилметакрилата // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология.– 2010.– Т. 53, №1.– С.70-73.
 15. Islamova R.M., Sadykova G.R., Puzin Yu.I., Spirikhin L.V., Kraikin V.A., Monakov Yu.B. [Effect of a three-component initiation system ferrocene-zirconocene dichloride-benzoyl peroxide on the free-radical polymerization of methyl methacrylate]. *Polymer Science, Series B*, 2008, vol.50, no.5-6, pp.128-133.
 16. Yanborisov V.M., Sultanova A.A., Kolesov S.V., Friesen A.K., Ulitin N.V. *Modelirovaniye mekhanizma polimerizatsii metilmetakrilata v prisutstvii azobisizobutironitrila i ferrotsena metodom Monte-Karlo* [Modeling the mechanism of polymerization of methyl methacrylate in the presence of azobisisobutyronitrile and ferrocene using the Monte Carlo method]. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the University of Technology], 2015, vol.18, no.18, pp.51-53.
 17. Kolesov S.V., Yumagulova R.Kh., Prokudina E.M., Puzin Yu.I., Kuznetsov S.I., Ionova I.A. [Effect of titanocene dichloride on radical polymerization of methyl methacrylate]. *Polymer Science, Series B*, 2003, vol.45, no.1-2, pp.13-16.
 18. Puzin Yu.I., Puzin P.Yu. *Vliyaniye ferrotsena na rastvornuyu polimerizatsiyu metilmetakrilata* [Effect of ferrocene on the solution polymerization of poly(methyl methacrylate)]. *SOCAR Proceedings Special issue*, 2022, no.1, pp.1-5.
 19. Puzin Yu.I., Kuznetsov S.I., Golovanov A.A. [Interaction of ferrocene with styrene and methyl methacrylates in the media of different polarity]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2017, vol.87, no.5, pp.1026-1030.
 20. Puzin Yu.I., Zakharova E.M., Puzin P.Yu., Mastobaev B.N., Pimenov A.V. [Interaction of titanium, zirconium and hafnium metallocene dichlorides with styrene and methyl methacrylate in the media of different polarity]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2019, vol.89, no.4, pp.747-752.
 21. [Organikum. V.2]. Moscow, Mir Publ., 2008, 488 p.
 22. Toroptseva A.M., Belogorodskaya K.V., Bondarenko V.M. *Laboratornyi praktikum po khimii i tekhnologii vysokomolekulyarnykh soedineniy* [Laboratory workshop on chemistry and technology of macromolecular compounds]. Leningrad, Khimiya Publ., 1972, 415 p.
 23. Siggia S., Khanna Dzh.G. *Kolichestvennyi organicheskiy analiz po funktsional'nym gruppam* [Quantitative organic analysis by functional groups]. Moscow, Khimiya Publ., 1983, 672 p.
 24. Puzin Yu.I., Puzin P.Yu. *Molekulyarno-massovyye kharakteristiki polimetilmetakrilata, poluchennogo rastvornoy polimerizatsiyey v prisutstvii ferrotsena* [Molecular mass characteristics of poly(methyl methacrylate) obtained by solution polymerization in the presence of ferrocene]. *SOCAR Proceedings*, 2023, no.1, pp.152-156.
 25. Islamova R.M., Puzin Yu.I., Kraikin V.A., Fatykhov A.A., Dzhemilev U.M., Monakov Yu.B. [Controlling the polymerization of methyl methacrylate with ternary initiating systems]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2006, vol.79, no.9, pp.1509-1513.
 26. Frizen A. K., Khursan S. L., Monakov Yu. B. *Stereoreguliruyushcheye deystviye titanotsendikhlorida v radikal'noy polimerizatsii metilmetakrilata* [Stereoregulating effect of titanocene dichloride in the radical polymerization of methyl methacrylate]. *Issledova-niye polimerizatsii metilmetakrilata, initsirovannoy sistemoy N,N-dimetil-N-benzilamin-peroksid benzoila* [News of higher educational institutions. Series Chemistry and chemical technology], 2010, vol.53, no.1, pp.70-73.

И. А. Пронченков (н.с.¹, асп.^{2а}), С. А. Антонов (к.х.н., зав. лаб.¹, доц.^{2б}),
А. И. Матвеева (с.н.с.¹, асп.^{2б}), Р. В. Бартко (к.т.н., нач. отд.¹),
Е. В. Жмаева (к.х.н., зав. лаб.)³, П. А. Никольшин (д.х.н., зам. ген. дир.¹, проф.^{2а})

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ОБЕЗМАСЛИВАНИЯ ГАЧЕЙ БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

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

111116, г. Москва, ул. Авиамоторная, д. 6, стр. 2; e-mail: antonovsa@vniinp.rosneft.ru

² Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина,
^а кафедра технологии переработки нефти,

^б кафедра химии и технологии смазочных материалов и химмотологии
119991, г. Москва, Ленинский пр., 65; e-mail: pronchenkova@vniinp.rosneft.ru

³ ООО «Объединенный центр исследований и разработок»
г. Москва, 119333, г. Москва, Ленинский проспект, 55/1, стр. 2; e-mail: ZhmaevaEV@rdc.rosneft.ru

I. A. Pronchenkov ^{1,2}, S. A. Antonov ^{1,2}, A. I. Matveeva ^{1,2},
R. V. Bartko ¹, E. V. Zhmaeva ³, P. A. Nikulshin ^{1,2}

CURRENT STATE AND PROSPECTS FOR DEVELOPMENT OF TECHNOLOGIES FOR DEOILING OF THE GATCH WITHOUT THE USE OF SOLVENTS

¹ All-Russian Research Institute of Oil Refining
6/2, Aviamotornaya Str., 111116, Moscow, Russia; e-mail: antonovsa@vniinp.rosneft.ru

² Gubkin University
65, Leninsky Prospekt Str., 119991, Moscow, Russia; e-mail: pronchenkova@vniinp.rosneft.ru

³ LLC United Research and Development Centre
55/1 bld.2, Leninskiy Prospekt Str., 119991, Moscow, Russia

На основе анализа развития технологий процессов обезмасливания гачей без использования растворителей показано, что главными факторами, повлиявшими на развитие и внедрение этих технологий обезмасливания в поточные схемы маслблоков НПЗ, являются периодичность и низкая эффективность переработки высококипящих гачей. Термические способы обезмасливания приобретают актуальность благодаря технологической гибкости, позволяющей производить широкий ассортимент парафино-восковой продукции, низким эксплуатационным затратам и низкой экологической нагрузке. Применение технологий обезмасливания без использования растворителей позволит существенно расширить ассортимент выпускаемой парафино-восковой продукции.

Ключевые слова: нефтяные твердые парафины; обезмасливание гачей; обезмасливание без использования растворителей; статическая кристаллизация.

The article discusses the main aspects, current state, and prospects for the development of technologies for deoiling processes of slack waxes without the use of solvents. The limiting factors that have influenced the development and industrial integration of thermal deoiling methods into oil refinery flowcharts are the frequency, as well as the low efficiency of processing slack waxes with a high boiling range. At the present stage, thermal methods of deoiling are becoming relevant due to the technological flexibility, allowing for the production of a wide range of paraffin wax products, low operating costs, and low environmental burden due to the absence of toxic solvents. The use of solvent-free deoiling technologies significantly expands the range of paraffin wax products produced.

Key words: deoiling of slack waxes; paraffin waxes; solvent-free deoiling; static crystallization.

Дата поступления 22.01.24

В 2023 г. производство парафино-восковой продукции в России составило порядка 120 тыс. т. Учитывая нейтральную динамику производства нефтяных твердых парафинов в России на протяжении последнего десятилетия, 2022 и 2023 годы стали настоящим вызовом для основных производителей и экспортеров данного вида продукции (рис. 1). В начале 2023 г. был принят десятый пакет санкций ¹, накладывающий ограничения на импорт в страны Евросоюза парафино-восковой продукции из России, объединенной в группу под кодом 2712 по классификации ТН ВЭД (имеет аналогичный номер в *Harmonized system*). Около 30–40 % производственных объемов парафино-восковой продукции, преимущественно твердых нефтяных парафинов, до этого времени экспортировалось за рубеж. Историческим каналом сбыта парафино-восковой продукции была Польша, на долю которой приходилось более 67% экспорта по состоянию на 2021 г. Остальная часть экспорта была равномерна распределена между странами западной Европы, такими как как Беларусь (8%), Литва (8%), Германия (5%), Эстония (4%) и 8% остальные ².

Несмотря на обширную сырьевую базу для производства современной парафино-восковой продукции, ассортимент российских производителей представлен, в основном, парафинами, выпускаемыми согласно ГОСТ 23683-2021, гачами депарафинизации, петролатумами, а также не-

многочисленными защитно-восковыми композициями и мягчителями, такими как ЯВ-1, ЗВ-П, ОМСК-10М, ЯПП-М и др. Спецификации на данные виды продукции были разработаны еще в советское время и в малой степени отвечают современным требованиям к парафино-восковой продукции. Так, например, в актуализированной версии ГОСТ 23683-2021 определение показателя содержания серы проводится согласно ГОСТ 1437, однако данный метод распространяется лишь на нефтепродукты, содержащие не менее 0.1% мас. серы, при том, что содержание серы в пищевых марках парафинов обычно не превышает 20 мг/кг, что соответствует требованиям европейского стандарта RAL-GZ-041. Более широкий ассортимент парафино-восковой продукции представлен частными компаниями, количество которых в России насчитывает единицы. В ассортимент их товарной продукции входят воски для ламинации, блескообразующие составы, мягчители, модельные воски, парафиновые эмульсии и клеи-расплавы ³. Для производства данных видов продукции, кроме парафиновых эмульсий, не требуется сложного технологического оборудования, за исключением реакторов-смесителей и фасовочных линий.

В отличие от отечественного ассортимента парафино-восковой продукции, зарубежные компании способны предоставить многочисленные линейки как нефтяных твердых парафинов, так и компаундов на их основе – товарные продукты с

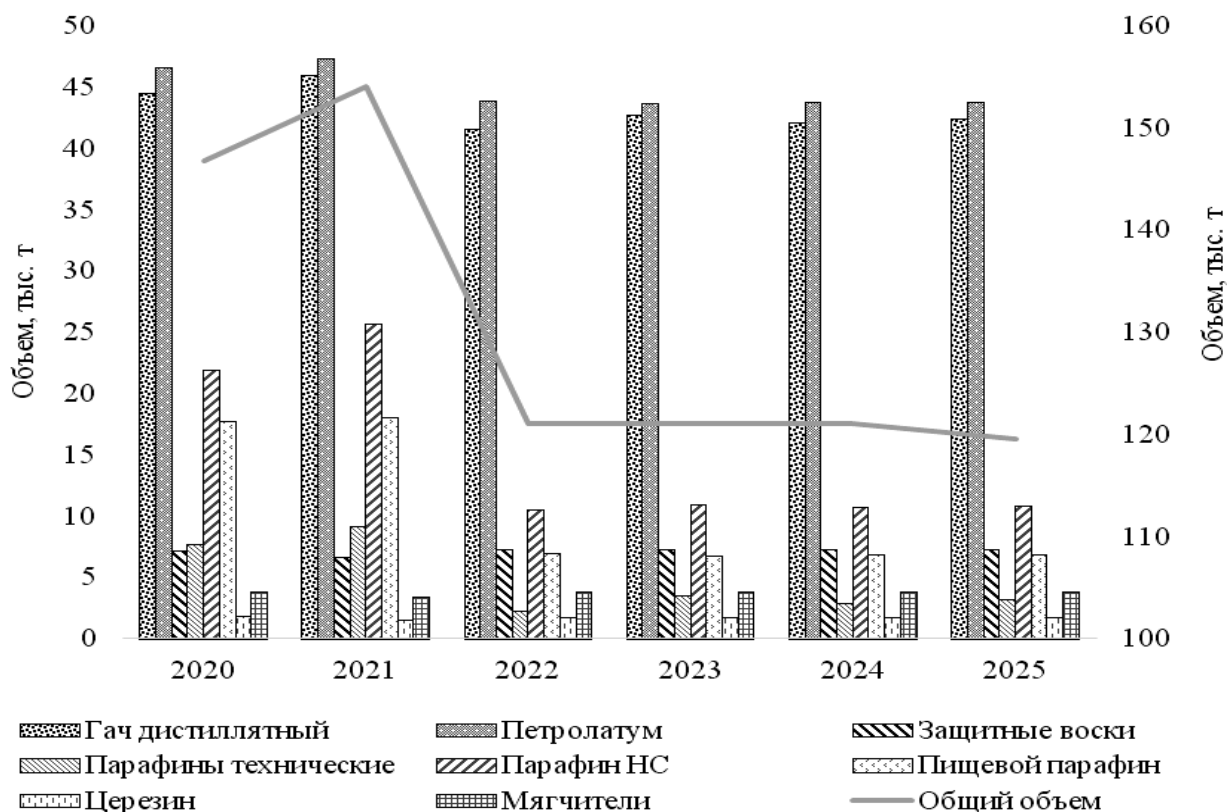


Рис. 1. Статистика и прогноз производства парафино-восковой продукции в России в период 2020–2025 гг.

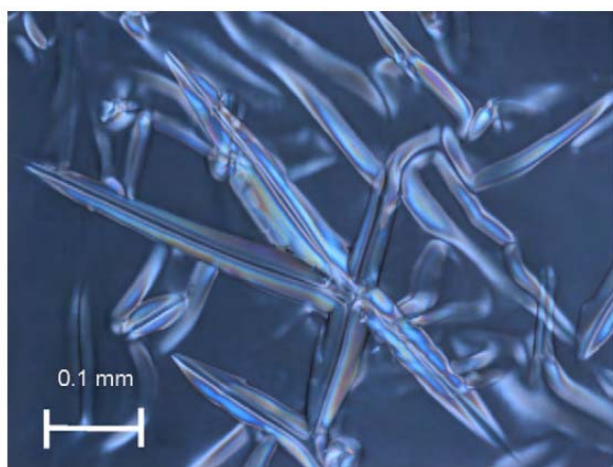
заранее подобранными характеристиками для применения в различных областях промышленности, так и полупродуктами для вовлечения в последующие производственные стадии. Например, выпускаются линейки парафино-восковой продукции, предназначенные для применения в сельскохозяйственной промышленности, медицине, составе антикоррозионных покрытий, красок, упаковочных материалов, компонентов ухода за кожей, а также в резинотехнической и текстильной областях. Одним из существенных преимуществ зарубежных производителей является наличие установок Фишера-Тропша для производства высокоплавких парафинов и церезинов синтетического происхождения. Помимо продуктов процесса Фишера-Тропша, в современные парафино-восковые составы вовлекаются отходы производства полиэтилена и полипропилена, что дает возможность разработки и выпуска большого числа составов посредством варьирования различных компонентов обширной сырьевой базы.

На территории РФ нефтяные парафины производятся на совмещенных установках депарафинизации и обезмасливания методом экстрактивной кристаллизации. Данные установки обладают низким потенциалом для увеличения маржинальности масляного производства и выпуска высококачественных марок нефтяных парафинов, так как требуют существенной модернизации и характеризуются высокими производственными затратами. Метод экстрактивной кристаллизации требует также применения дорогостоящих и токсичных растворителей. Наибольшее распространение в России и в мире получила смесь, состоящая из метилэтилкетона (от 45 до 60 % мас.) и толуола (от 55 до 40 % мас.)⁴, при этом производство метилэтилкетона в стране не налажено. Для получения парафина с содержанием масла до 0.5% мас. требуется

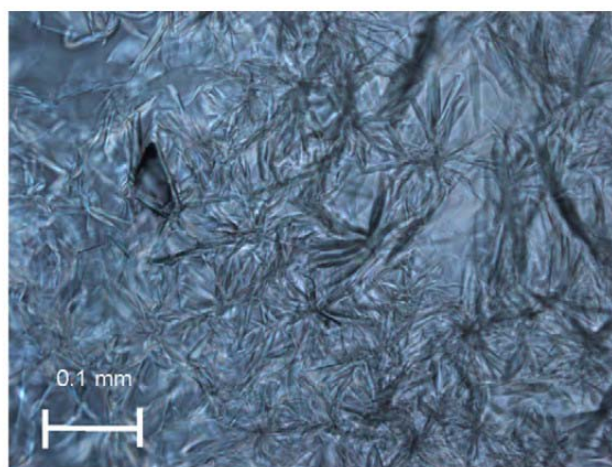
есть две-три ступени фильтрования и высокая кратность разбавления сырья^{5, 6}, что оказывает существенное влияние на сложность технологического оформления и затраты на производство продукции. Помимо этого, установки обезмасливания методом экстрактивной кристаллизации являются крупнотоннажными и предназначены для получения депарафинированных масел, в то время, как гачи, петролатумы и даже парафины являются побочными продуктами процесса, качество которых может варьироваться в широких интервалах.

В связи с этим большую актуальность приобретают альтернативные (термические) способы обезмасливания, исключающие применение кетон-ароматических растворителей⁷. Термические способы реализуются на установках малотоннажного производства – компактных и энергоемких, при этом позволяющих значительно расширить ассортимент парафино-восковой продукции.

Эффективность процессов обезмасливания как с применением растворителей, так и без них во многом определяется структурой и размерами образующихся кристаллов. Характеристика кристаллической структуры, в свою очередь, зависит от фракционного и компонентного состава сырья, содержания парафинов нормального строения, скорости охлаждения. Так, крупные кристаллы, характерные для парафиновых углеводородов, способствуют более полному и четкому разделению; уменьшение размеров кристаллов и увеличение их усеченности приводит к получению мелкодисперсной кристаллической структуры (рис. 2), в которой задерживается большое количество углеводородов с низкой температурой плавления⁸. С повышением температурных пределов выкипания нефтяных фракций в них увеличивается количество нафтеновых и ароматических углеводородов, образующих мелкокристаллическую структуру, и,



a



б

Рис. 2. Микроскопические изображения парафина во время образования кристаллической структуры:
a – крупнокристаллическая; *б* – мелкокристаллическая

как следствие, затрудняющих отделение жидкой фазы от твердой⁵. Экстрактивная кристаллизация в меньшей степени подвержена влиянию кристаллической структуры ввиду высокого разбавления растворителями, в то время, как технологии, исключающие их применение, на данный момент не способны обеспечить извлечение низкоплавких углеводородов из высококипящих гачей и петролатумов. Несмотря на это, мировые тенденции, направленные на производство глубокообезмасленных и экологически чистых продуктов, вынуждают производителей отказываться от технологий с использованием растворителей.

Дополнительным фактором, оказывающим положительное влияние на эффективность обезмасливания без использования растворителей, является наличие фазовых превращений кристаллической структуры *n*-алканов⁹. Исследование полиморфных превращений *n*-алканов и их смесей также проводится с целью использования нефтяных твердых парафинов в качестве теплоаккумулирующих материалов¹⁰, изучения физико-химических свойств парафиновых эмульсий¹¹ и механизмов образования асфальто-смолистых отложений в трубопроводах¹². Основополагающими в данной области являются исследования фазовых превращений индивидуальных алканов нормального строения и смесевых образцов на их основе. В чистом виде нормальные алканы способны переходить в стабильные и метастабильные состояния, характеризующиеся различной кристаллической структурой. Твердофазные превращения протекают в узкой температурной области, как правило, не ниже чем на 20 градусов температуры плавления образца углеводорода^{13,14}. В работах^{15,16} описаны фазовые превращения *n*-алканов состава C₁₈–C₃₀ и экспериментально на примере *n*-алканов C₂₆ и C₂₈ показано, что в данном ряду кристаллическая

решетка претерпевает полный цикл твердофазных превращений. Так, в низко- и высокотемпературных областях отмечается существование ортомбической и гексагональной сингонии кристаллов твердых углеводородов. Для *n*-алканов C₃₀+ высокотемпературный фазовый переход затрудняется и практически отсутствует, о чем свидетельствуют экспериментальные данные ДСК и ИК-спектроскопии. В тоже время, для таких сложных смесей, которыми представлены нефтяные твердые парафины, набор всевозможных фазовых переходов не характерен. Кристаллическая структура и возникающие фазовые превращения соответствуют усредненной молекуле *n*-алкана, содержащегося в парафине⁸.

Наибольшая группа термических способов обезмасливания именуется «потением». Между собой данные способы в основном различаются по конструктивному исполнению основного аппарата потения, обладая схожими технологическими схемами. Сущность данного процесса заключается в постепенном охлаждении расплавленного гача до температуры на 10–20 °С ниже его температуры плавления, при этом преимущественная часть содержащихся в нем *n*-алканов кристаллизуется в виде крупных кристаллов. Выделение жидкой фазы происходит под воздействием сил гравитации в процессе последующего нагрева и выдержки гача. Этот метод позволяет не только получать из гачей парафины с низким содержанием масла (табл. 1), но также фракционировать их по температурам плавления при определенном температурном режиме^{17,18}.

Первые камеры потения, разработанные в 1930-х годах, имели достаточно простое технологическое оформление и были выполнены в виде плоских прямоугольных стальных ящиков с пирамидальными днищами. Над днищами располага-

Таблица 1

Характеристики парафинов, обезмасленных методом потения

Наименование показателя	Парафин №1	Парафин №2	Парафин №3
Температура плавления, °С	57.5	59.0	59.0
Содержание <i>n</i> -алканов, % мас.	80.5	96.0	78.3
Содержание масла, % мас.	3.4	0.43	0.45
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	3.4	3.9	4.3
Первая фракция отбора			
Температура плавления, °С	49.5	56.0	57.0
Содержание <i>n</i> -алканов, % мас.	64.1	95.8	74.7
Содержание масла, % мас.	6.7	0.98	0.56
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	4.2	3.6	4.4
Выход, % мас.	50	50	50
Вторая фракция отбора			
Температура плавления, °С	65.0	61.5	61.0
Содержание <i>n</i> -алканов, % мас.	85.8	96.6	82.5
Содержание масла, % мас.	0.9	0.29	0.10
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	3.1	4.2	4.6
Выход, % мас.	50	50	50

лась сетка, выше уровня которой заливалась вода. Расплавленный гач подавался в тарелки камеры на воду, после охлаждения гача вода спускалась через нижние маточники, создавая дополнительное пространство для отделения масляного отека. Нагрев массы гача осуществлялся с помощью камер, пронизанных змеевиками, через которые циркулировал теплоноситель, в результате чего низкоплавкие углеводороды с частью растворенного в них парафина стекали в днище и отводились с установки. Для перевода полученного парафина в жидкое состояние внизу камеры имелись маточники для подачи острого водяного пара. Дальнейшее усовершенствование процесса потения было направлено на конструктивную модификацию камер потения, позволяющую существенно снизить время отдельных операций нагрева и выдержки¹⁹. Стали использоваться вертикальные и горизонтальные кожухотрубчатые теплообменники для обезмасливания гачей, отличием которых является наличие горизонтальных перфорированных перегородок, расположенных между трубами на расстоянии 50–300 мм в зависимости от физико-химических свойств разделяемой смеси. Для интенсификации процесса нижняя часть аппарата заполняется инертной жидкостью с высокой плотностью для создания полого пространства, облегчающего отвод парафинового отека. Однако процессы потения с различными модификациями камер потения были малоэффективны и не находили широкого распространения. Промышленное внедрение процесса обезмасливания, исключая применение растворителей, возобновилось в 2000-е годы в связи с возрастающими требованиями к экологически безопасным продуктам и производствам²⁰. Так, компания «Sulzer Chemtech», выкупив права на технологию очистки фирмы Proabd, запатентовала собственную технологию, именуемую «статической кристаллизацией». Данная технология отлично зарекомендовала себя в очистке таких соединений, как акриловая кислота, нафталин, ксиленол и др. Посредством модификации внутреннего устройства аппарата стало возможно использование данной технологии для обезмасливания гачей. В Гамбурге была успешно построена первая установка для переработки гачей методом статической кристаллизации^{21, 22}. Мощность установки составила 100 тыс. т/год в расчете на сырьевой гач, количество аппаратов статической кристаллизации составило 20 единиц. При этом было заявлено, что выход в данном процессе в среднем на 10–30 % выше в сравнении с существующими, а энергопотребление на 30% меньше.

Согласно патенту²³ компаний «Sasol Limited» и «Sulzer Chemtech» аппарат статической кристал-

лизации представляет собой контейнер с погруженными внутрь теплообменными элементами (рис. 3). Сырьевой гач вводится через распределительные устройства¹, после чего кристаллизуется слоями между охлаждаемыми водой элементами³. Парафиновый отек, отделяющийся от основной массы парафина при нагревании, выводится через штуцер⁴. Для выделения кристаллизовавшегося парафина в теплообменные элементы вводится водяной пар.

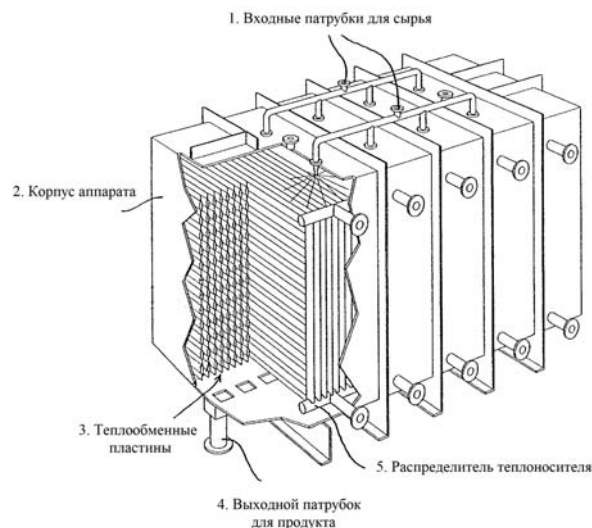


Рис. 3. Схематичное изображение камеры статической кристаллизации

В качестве теплообменных элементов выступают полые пластины, размещенные по всему объему камеры на минимальном расстоянии. Помимо этого, в пространстве между пластинами располагается в форме зигзага проникаемая сетка, касающаяся стенок теплообменных элементов (рис. 4). В результате этого нагрев гача происходит не только на поверхности теплообменных элементов, но и непосредственно в его объеме.

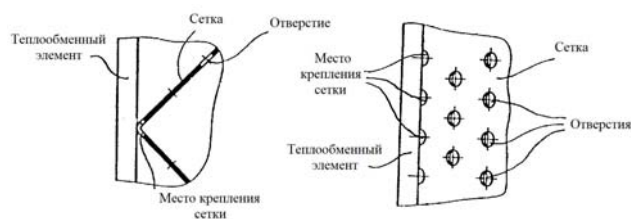


Рис. 4. Схематичное изображение перфорированной сетки, размещенной между теплообменными пластинами

Обезмасливание гача с высоким содержанием масла сопровождается образованием порового пространства, через которое выводится основная часть жидких углеводородов. При нагревании исходной массы гача уменьшается его адгезионная способность, вследствие чего происходит его частичное или полное отслоение от поверхности теп-

лообменных элементов (рис. 5б). Помимо интенсификации процесса нагрева, проницаемая сетка позволяет сохранить массу парафина в подвешенном состоянии, увеличивая таким образом эффективную площадь, на которой способно выделяться масло. Статическая кристаллизация парафинов с низким содержанием масла может сопровождаться образованием двух вертикальных слоев (рис. 5а и 5г), наименее предпочтительным является вариант (рис. 5в), в котором масло задерживается в объеме парафина.

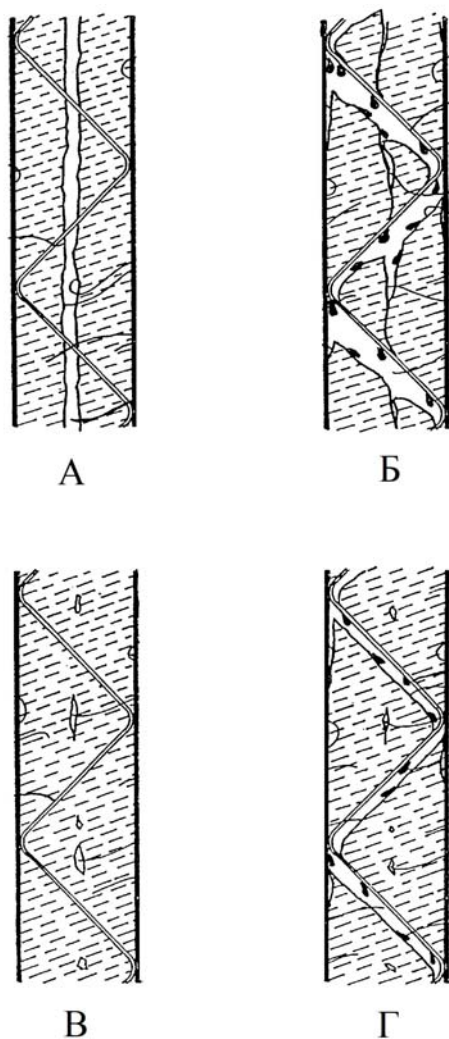


Рис. 5. Схематичное изображение образования каналов при обезмасливании парафинов: а – с низким содержанием масла; б – с высоким содержанием масла; в – с практически полным отсутствием масла; г – со средним содержанием масла

Как известно, увеличение содержания масла в гаче, сырье процесса обезмасливания, приводит к уменьшению выхода парафина. Это обусловлено растворением в масляном отеке и частичном уносе кристаллов твердых углеводородов. Так, уменьшение площади монокристаллов и их количества приводит к увеличению контакта с изопарафиновыми углеводородами, в результате чего сни-

жается механическая стабильность кристаллической структуры в процессе выделения жидкой фазы. В конечном итоге данный эффект приводит к высвобождению монокристаллов или агломератов кристаллов из кристаллической структуры парафина, увеличивая тем самым выход масляного отека. Предложенный «Sulzer Chemtech» способ размещения перфорированной сетки между теплообменными элементами помогает частично решить данную проблему, что отмечено в повышенном выходе обезмасленного парафина (табл. 2).

Заявленный компанией «Sulzer Chemtech» способ обезмасливания гачей и церезинов не справляется со своей задачей при переработке высококипящих гачей, что непосредственно связано с образованием мелкокристаллической структуры. Наиболее предпочтительной является переработка сырья с выраженной высокой концентрацией нормальных алканов с числом атомов углерода 24–30 и суммарным содержанием данных углеводородов более 30% (табл. 3). В то же время, обезмасливание гачей с содержанием углеводородов C_{35+} свыше 15% приводит к снижению производительности процесса и равносильно по затратам переработке четырех объемов гачей с содержанием C_{35+} менее 15%.

На территории СНГ реализована единственная разработанная фирмой «Sulzer Chemtech» установка статической кристаллизации. В ходе ее эксплуатации было установлено, что кинематическая вязкость может косвенно служить показателем пригодности сырья к переработке методом статической кристаллизации без наличия подробных результатов хроматографического анализа. Опытным путем для сырья с содержанием масла 5.0–15.0 % мас. были определены оптимальные значения кинематической вязкости при 100 °С – 3.8–4.2 мм²/с. Также показано, что при переработке сырья с содержанием масла до 6% мас. возможно увеличение скорости охлаждения до 8 °С/ч без изменения показателей качества конечного продукта.

В работе ²⁴ для интенсификации процесса отделения твердых парафинов от масла предложено использование органических веществ, обладающих сродством к жидкой фазе гача и меньшей вязкостью. Результатом введения активирующих добавок стало сокращение длительности процесса на дополнительные 1.5–2 ч. Альтернативным вариантом является введение масляного отека в высококипящие гачи для снижения содержания углеводородов C_{35+} , что также способствует сокращению длительности процесса. Напротив, введение депрессорных присадок не оказывает существенного влияния на проведение процесса и несколько ухудшает качество парафина.

Компанией «Sulzer Chemtech» предложен также способ обезмасливания в «падающей» пленке ²⁵,

Таблица 2

**Сравнительные характеристики парафинов, полученных
в ходе классического процесса потения и статической кристаллизации**

Показатели	Гач	Товарный парафин	Парафин сольвентного обезмасливания	Парафин процесса потения	Парафин статической кристаллизации
Пример 1					
Температура плавления, °С	47	49–52	51	50.5	52
Содержание масла, % мас.	6.8	0–0.5	0.5	0.5	0.5
Пенетрация, при 25 °С, ×0.1 мм	60	17–23	23	23	17
Выход, % мас.	–	–	Референсное значение	Значительно ниже	Значительно выше
Пример 2					
Температура плавления, °С	50.5	57–59	58.5	57.5	58.5
Содержание масла, % мас.	9.4	0–0.5	0.4	0.4	0.4
Пенетрация, при 25 °С, ×0.1 мм	93	18–22	15	21	15
Выход, % мас.	–	–	Референсное значение	Значительно ниже	Значительно выше

Таблица 3

Основные показатели высококипящих гачей, полученных в ходе статической кристаллизации

Наименование показателя	Гач №1	Гач №2	Обезмасленный гач №1	Обезмасленный гач №2
Содержание масла, % мас.	10.88	9.18	3.06	7.3
Температура плавления, °С	52	56	58	58
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	4.67	5.07	4.72	5.05
Содержание <i>n</i> -алканов, % мас.	53	46	64	49
Содержание <i>изо</i> -алканов, % мас.	47	54	36	51
Содержание углеводородов C ₃₅₊ , % мас.	19	30	18	31

предназначенный для очистки органических соединений и разделения компонентов с различными температурами плавления, в том числе и твердых нефтяных парафинов. Процесс разделения происходит в вертикальном кожухотрубчатом теплообменном аппарате (рис. 6).

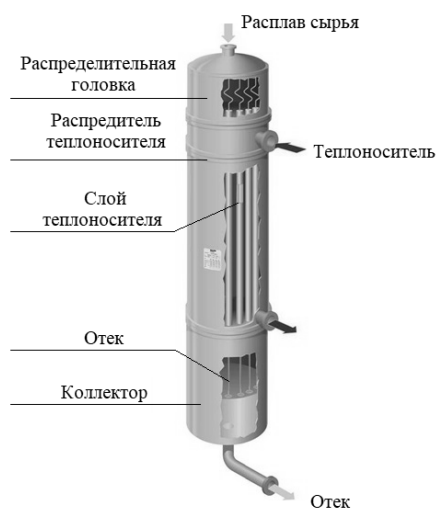


Рис. 6. Аппарат кристаллизации в «падающей» пленке

Межтрубное и трубное пространство по данной технологии жидкостью полностью не заполняется. Тепло- и массообмен осуществляется в тонком слое на поверхностях труб, причем очищаемое сырье подается внутрь трубного пространства, а теплоноситель стекает с их внешней поверхности.

В научно-технической литературе не было обнаружено свидетельств о применении кристаллизации в «падающей» пленке для обезмасливания гачей или парафинов. Предположительно, причиной этому является сложность в установлении оптимальных условий процесса для отдельного вида сырья. Так, неверно подобранный технологический режим может вызвать закупоривание трубок, при котором не будет происходить отделение жидкой фазы. Авторами ²⁶ подробно описан механизм кристаллизации в падающей пленке; показано, что на образование кристаллических пробок наибольший эффект оказывают такие параметры, как температура охлаждающего агента и конечного нагрева разделяемой массы.

Таким образом, учитывая возрастающее количество публикаций и патентов в области термических процессов обезмасливания, а также изменение пула парафино-восковой продукции, направленное на выпуск высокоочищенных и экологически чистых продуктов, вернуло интерес как исследователей, так и нефтяных компаний к термическому способу обезмасливания. Развитие уровня техники и конструктивных особенностей камер потения позволило значительно интенсифицировать процесс, сократить длительность стадий, увеличить выход, расширить сырьевую базу и ассортимент парафино-восковой продукции (модельные составы для точного литья деталей сложной геометрической формы, парафины

нефтяные твердые, воски для пропитки и покрытия гибкой упаковки пищевых продуктов, гидрофобные пропиточные материалы, компоненты топливных брикетов, сырьевые компоненты для производства пластичных, консервационных и канатных смазок, парафиновые композиции для улучшения скольжения и увеличения скорости движения пластиковых и деревянных лыж, парафиновые составы для производства спичек, свечей, защитно-восковые композиции, используемые в резиновых смесях с целью защиты резины от озонового старения и от атмосферных воздействий, парафиновые эмульсии, используемые при производстве современных древесных плитных

материалов для защиты их от воздействия влаги и разбухания, придания материалам противопожарной способности во время распиловки или шлифовки, компоненты масел различного назначения и многое другое), который не выпускается на маслоблоках нефтеперерабатывающих заводов. Ключевым недостатком данного способа является невозможность переработки гачей и петролатумов, полученных из остаточных фракций, что свидетельствует о необходимости дальнейшего усовершенствования процесса и поиска модификации конструкционного исполнения камер потения, с учетом данных о фазовых переходах нефтяных твердых углеводородов.

Литература

1. Сайт представительства европейской комиссии [Электронный ресурс]. – URL: <https://ec.europa.eu>
2. Федеральная таможенная служба [Электронный ресурс]. – URL: <https://customs.gov.ru/>
3. Дуров О.В., Рассадин В.Г., Шлыгин О.Ю., Накипова И.Г., Гаврилов Н.В., Васильев Г.Г., Лихтерова Н.М., Шилов С.А., Богданов А.Ю., Зинин Д.В. Опыт производства высококачественных твердых парафинов // Технологии нефти и газа. – 2008. – №4. – С.7-13.
4. Бондаренко Б.И. Альбом технологических схем процессов переработки нефти и газа. – М.: Химия, 1983. – 128 с.
5. Steven A. Treese, Peter R. Pujado, David S. J. Jones. Handbook of Petroleum Processing. – Springer, 2015. – 1913 p.
6. Гайнуллин Р.Р., Гизятуллин Э.Т., Солодова Н.Л., Абдуллин А.И. Получение низкозастывающих нефтепродуктов методами депарафинизации // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т.16, №10. – С.257-265.
7. Pronchenkov I.A., Antonov S.A., Matveeva A.I., Bartko R.V., Nikulshin P.A., Kilyakova A.Yu., Tonkonogov B.P., Dogadin O.B. Deoiling of Slack Waxes by Static Crystallization // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2022. – №3. – Pp.57-61.
8. Kuszlik A. K. et al. Solvent-free slack wax de-oiling - Physical limits // Chemical Engineering Research and Design. – 2010. – V.88, №9. – Pp.1279-1283.
9. Meyer G. Interactions between chain length distributions, crystallization behaviour and needle penetration of paraffin waxes // SOFW journal. – 2006. – V.122, №1. – Pp.16-18.
10. Альбинская Ю.С., Усачев С.М., Ресснер Ф., Рудаков О.Б. Направления создания микрокапсулированных теплоаккумулирующих материалов с фазовым переходом // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. – 2013. – №7. – С.21-27.
11. Курьяков В. Н., Богачев Д. Д. Исследование фазовых переходов парафинов в коммерческих дисперсиях оптическим методом // Актуальные проблемы нефти и газа. – 2018. – №4. – С.20-29.
12. Бойцова А. А., Строкин С. В., Демченко Н. П. Расчет оптимальных условий транспортировки Ачимовского газового конденсата на основании струк-

References

1. URL: <https://ec.europa.eu>
2. URL: <https://customs.gov.ru/>
3. Durov O.V., Rassadin V.G., Shlygin O.I.U., Nakipova I.G., Gavrilov N.V., Vasil'ev G.G., Likhterova N.M., SHilov S.A., Bogdanov A.I.U., Zinin D.V. *Opyt proizvodstva vysokokachestvennykh tverdykh parafinov* [Experience in the production of high-quality solid paraffins]. *Tekhnologii nefi i gaza* [Oil and Gas Technologies], 2008, no.4, pp.7-13.
4. Bondarenko B.I. *Al'bom tekhnologicheskikh skhem protsessov pererabotki nefi i gaza* [Album of technological schemes of oil and gas refining processes]. Moscow, Khimiya Publ., 1983, 128 p.
5. Steven A. Treese, eter R. Pujado, David S. J. Jones. [Handbook of Petroleum Processing]. Springer, 2015, 1913 p.
6. Gaynullin R.R., Gizyatullin E.T., Solodova N.L., Abdullin A.I. *Poluchenie nizkozastyaiushchikh nefteproduktov metodami deparafinizatsii* [Production of low solidification petroleum products by dewaxing methods]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2013, vol.16, no.10, pp.257-265.
7. Pronchenkov I.A., Antonov S.A., Matveeva A.I., Bartko R.V., Nikulshin P.A., Kilyakova A.Yu., Tonkonogov B.P., Dogadin O.B.. [Deoiling of Slack Waxes by Static Crystallization]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2022, no.3, pp.57-61.
8. Kuszlik A. K. et al. [Solvent-free slack wax de-oiling – Physical limits]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2010, vol.88, no.9, pp.1279-1283.
9. Meyer G. [Interactions between chain length distributions, crystallization behaviour and needle penetration of paraffin waxes]. *SOFW journal*, 2006, vol.122, no.1, pp.16-18.
10. Al'binskaya Yu.S., Usachev S.M., Ressner F., Rudakov O.B. *Napravleniya sozdaniya mikroapsulirovannykh teploakkumuliruiushchikh materialov s fazovym perekhodom* [Directions for creating microencapsulated heat-accumulating materials with a phase transition]. *Nauchnyi vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta* [Scientific Bulletin of the Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering], 2013, no.7, pp.21-27.
11. Kur'yakov V. N., Bogachev D. D. *Issledovanie fazovykh perekhodov parafinov v kommercheskikh dispersiiakh opticheskim metodom* [Study of phase transitions of paraffins in commercial dispersions by

- турно-механических свойств // Газовая промышленность. – 2020. – №2 (796). – С.32-40.
13. Cholakova D., Denkov N. Rotator phases in alkane systems: In bulk, surface layers and micro/nano-confinements // *Advances in colloid and interface science*. – 2019. – V.269. – Pp.7-42.
 14. Meyer G., Behrmann I. Influence of non-linear alkanes on the physical properties of fully refined paraffin wax // *SOFW journal*. – 2007. – V.133, №6. – Pp.36-49.
 15. Филатов С. К., Баран Я., Дрозд М. Полиморфные превращения *n*-парафинов $C_{26}H_{54}$ и $C_{28}H_{58}$ как типичных представителей ротационных веществ // *Журнал структурной химии*. – 2007. – Т.48, №4. – С.705-716.
 16. Платонова Н.В., Котельникова Е.Н., Филатов С.К., Пучковская Г.А., Гнатюк И.И., Ян Баран, Марек Дрозд. Полиморфные превращения и термические деформации моноклинных *n*-парафинов $C_{30}H_{62}$ и $C_{32}H_{66}$ // *Журнал структурной химии*. – 2012. – Т.53, №5. – С.991-1005.
 17. Patent No.10,689,588 U.S. Process for obtaining wax fractions from a feed wax / Meyer G., Behrmann I. // 2020.
 18. Meyer G. Thermal properties of microcrystalline waxes in dependence on the degree of deoiling // *SOFW Journal*. – 2009. – V.135, №8. – Pp.43-50.
 19. Островский Г.М. и др. Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий. – СПб: НПО Профессионал, 2006. – 920 с.
 20. Блажеев Я.А. Эколого-правовое регулирование нефтегазового комплекса России // *Актуальные проблемы российского права*. – 2015. – №9. – С.91-95.
 21. Jans B., Stepanski M. Solvent-free Deoiling of Paraffin // *Sulzer Technical Review*. – 1999. – V.2, №99. – P.3864.
 22. Kuszlik A.K. Enhancing the capacity of static layer crystallization using mechanical devices // *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry – Plant Equipment – Process Engineering – Biotechnology*. – 2003. – V.26, №4. – Pp.417-420.
 23. Patent No.6,074,548 U.S. Process for obtaining paraffin or paraffin fractions / Matzat N., Hildebrand G., Richter F., Stepanski M., Lippuner F., Engstler H., Jans B. // 2000.
 24. Карпенко О. В., Грушова Е. И. Интенсификация процесса выделения твердого парафина из нефтяного сырья методом статической кристаллизации // *Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология*. – 2016. – №4. – С.186-187.
 25. Patent No. 10,981,844 U.S. Semi-continuous crystallization method and apparatus / Pfeil M., Stepanski M. // 2021.
 26. Radhakrishnan K.B., Balakrishnan A.R. Kinetics of melt crystallization in falling films // *Chemical Engineering Communications*. – 1999. – V.171, №1. – Pp.29-53.
 12. Boytsova A. A., Strokin S. V., Demchenko N. P. *Raschet optimal'nykh usloviy transportirovki Achimovskogo gazovogo kondensata na osnovanii strukturno-mekhanicheskikh svoystv* [Calculation of optimal conditions for transporting Achimov gas condensate based on structural and mechanical properties]. *Gazovaya promyshlennost'* [Gas industry], 2020, no.2(796), pp.32-40.
 13. Cholakova D., Denkov N. [Rotator phases in alkane systems: In bulk, surface layers and micro/nano-confinements]. *Advances in colloid and interface science*, 2019, vol.269, pp.7-42.
 14. Meyer G., Behrmann I. [Influence of non-linear alkanes on the physical properties of fully refined paraffin wax]. *SOFW journal*, 2007, vol.133, no.6, pp.36-49.
 15. Gnatyuk I.I., Puchkovskaya G.A., Platonova N.V., Kotelnikova E.N., Filatov S.K., Baran J., Drozd M. [Polymorphic transformations of $C_{26}H_{54}$ and $C_{28}H_{58}$ *n*-paraffins as typical rotator substances]. *Journal of Structural Chemistry*, 2007, vol.48, no.4, pp.654-665.
 16. Platonova N.V., Kotel'nikova E.N., Filatov S.K., Puchkovskaya G.A., Gnatyuk I.I., Baran J., Drozd M. [Polymorphic transformations and thermal deformations of monoclinic *n*-paraffins $C_{30}H_{62}$ and $C_{32}H_{66}$]. *Journal of Structural Chemistry*, 2012, vol.53, no.5, pp.973-987.
 17. Meyer G., Behrmann I. [Process for obtaining wax fractions from a feed wax]. Patent no.10689588 USA, 2020.
 18. Meyer G. [Thermal properties of microcrystalline waxes in dependence on the degree of deoiling]. *SOFW Journal*, 2009, vol.135, no.8, pp.43-50.
 19. Ostrovskiy G.M. *Novyi spravochnik khimika i tekhnologa. Protsessy i apparaty khimicheskikh tekhnologii* [New reference book for chemist and technologist. Chemical technology processes and apparatus]. Saint Petersburg, Professional Publ., 2006, 920 p.
 20. Blazheev Ya.A. *Ekologo-pravovoe regulirovanie neftegazovogo kompleksa Rossii* [Environmental and legal regulation of the oil and gas complex of Russia]. *Aktual'nye problemy rossiyskogo prava* [Current problems of Russian law], 2015, no.9, pp.91-95.
 21. Jans B., Stepanski M. [Solvent-free Deoiling of Paraffin]. *Sulzer Technical Review*, 1999, vol.2, no.99, p.3864.
 22. Kuszlik A. K. [Enhancing the capacity of static layer crystallization using mechanical devices]. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry – Plant Equipment – Process Engineering – Biotechnology*, 2003, vol.26, no.4, pp.417-420.
 23. Matzat N., Hildebrand G., Richter F., Stepanski M., Lippuner F., Engstler H., Jans B. [Process for obtaining paraffin or paraffin fractions]. Patent no.6074548 USA, 2000.
 24. Karpenko O. V., Grushova E. I. *Intensifikatsiya protsessa vydeleniya tverdogo parafina iz neftyanogo syr'ya metodom staticheskoy kristallizatsii* [Intensification of the process of separation of solid paraffin from petroleum raw materials by the method of static crystallization]. *Trudy BGTU. Seriya 2: Khimicheskie tekhnologii, biotekhnologiya, geokologiya* [Proceedings of BSTU. Series 2: Chemical technologies, biotechnology, geoecology], 2016, no.4, pp.186-187.
 25. Pfeil M., Stepanski M. [Semi-continuous crystallization method and apparatus]. Patent no.10981844 USA, 2021.
 26. Radhakrishnan K.B., Balakrishnan A.R. [Kinetics of melt crystallization in falling films]. *Chemical Engineering Communications*, 1999, vol.171, no.1, pp.29-53.

И. Ф. Садретдинов (к.х.н., доц.)¹, И. А. Султанбекова (к.х.н., вед. спец.)², А. В. Слобода (асп.)³**ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ НОВЫХ ТИПОВ
ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ ДЛЯ ЗАМКНУТЫХ
ВОДНЫХ КОНТУРОВ ОХЛАЖДЕНИЯ КОМПРЕССОРОВ**

¹ Институт нефтепереработки и нефтехимии ФГБОУ ВО УГНТУ в г. Салавате,
кафедра химико-технологических процессов
453250, г. Салават, ул. Губкина, 22Б; e-mail: 28sif@snos.ru

² ООО «Газпром нефтехим Салават», лаборатория проблемных исследований
453256, г. Салават, ул. Молодогвардейцев, 30; e-mail: 28sia@snos.ru

³ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра технологии нефти и газа
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: slobod@yandex.ru

I. F. Sadretdinov¹, I. A. Sultanbekova², A. V. Sloboda³**INDUSTRIAL TESTING OF NEW TYPES OF CORROSION
INHIBITORS FOR CLOSED WATER COOLING CIRCUITS
OF COMPRESSORS**

¹ Institute of Oil Refining and Petrochemistry of FSBEI HE USPTU in Salavat
22B, Gubkina Str., 453250, Salavat, Russia; e-mail: 28sif@snos.ru

² LLC Gazprom neftekhim Salavat
30, Molodogvardeyev Str., 453256, Salavat, Russia; e-mail: 28sia@snos.ru

³ Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: slobod@yandex.ru

Рассмотрена эффективность различных типов ингибиторов коррозии для замкнутых контуров охлаждения компрессоров и иного технологического оборудования промышленных предприятий. По результатам опытно-промышленных испытаний ингибитор коррозии на основе водорастворимого модифицированного производного 1,2-алкилимидазолина, полученного конденсацией жирных кислот таллового масла, 2-аминоэтилэтаноламина и акриловой кислоты, в условиях циркуляционной воды замкнутого контура охлаждения установки очистки газов от сернистых соединений и компримирования газов (ОГ и КГ) цеха №8 Нефтеперерабатывающего завода (НПЗ) ООО «Газпром нефтехим Салават» показал низкую эффективность, что, вероятно, связано с загрязненностью воды замкнутого контура охлаждения к концу двухгодичного межремонтного пробега. Поэтому была разработана и предложена рецептура нового универсального ингибитора коррозии на основе нитритов, нетребовательного к степени чистоты воды замкнутого контура. Ингибитор коррозии на основе нитритов, как по результатам лабораторных, так и по резуль-

The article examines the effectiveness of various types of corrosion inhibitors for closed cooling circuits of compressors and other technological equipment of industrial enterprises. According to the results of pilot industrial tests, a corrosion inhibitor based on a water-soluble modified derivative of 1,2-alkylimidazoline, obtained by condensation of fatty acids of tall oil, 2-aminoethylethanolamine and acrylic acid, in the conditions of circulating water in a closed cooling circuit of a gas purification plant from sulfur compounds and gas compression unit №8 Oil refinery of the LLC Gazprom Neftekhim Salavat showed low efficiency, which is probably due to contamination of the water in the closed cooling circuit at the end of the two-year overhaul period. Therefore, a formulation of a new universal corrosion inhibitor based on nitrites, undemanding in terms of the purity of closed-loop water, was developed and proposed. The nitrite-based corrosion inhibitor, both in laboratory and pilot-industrial tests, showed high efficiency (both in clean water and in water contaminated with various ions), which made it possible to reduce the corrosion rate of carbon steel to 0.003 mm/year when used in dosages

Дата поступления 11.02.24

татам опытно-промышленных испытаний, показал высокую эффективность (как в чистой воде, так и в воде, загрязненной различными ионами), позволившую снизить скорость коррозии углеродистой стали до 0.003 мм/год при использовании в дозировках, обеспечивающих содержание нитритов в циркуляционной воде на уровне 300–400 ppm.

Ключевые слова: анодные ингибиторы коррозии; замкнутые водные контуры охлаждения; ингибитор коррозии углеродистой стали; коррозия; механизм действия ингибитора коррозии; нитриты; определение эффективности ингибитора коррозии; опытно-промышленный пробег; пассивация поверхности металла; рецептура.

Замкнутые водные контуры охлаждения используются в промышленности для организации охлаждения небольших групп оборудования, например, компрессоров или насосов. Установки, использующие охлаждение с замкнутым контуром, требуют небольшой объем воды для своей работы, но при этом большое внимание должно быть уделено как качеству используемой воды, так и ее обработке реагентами в случае необходимости.

Замкнутые водные контуры охлаждения, как правило, заполняют химически очищенной водой (ХОВ) или конденсатами. В таких системах отложения солей накипи не представляют большой проблемы в связи с низкими коэффициентами упаривания циркуляционной воды и редкими подпитками системы в небольших объемах. Основными сложностями в процессе эксплуатации замкнутых систем являются коррозия металла оборудования, а также микробиологическое заражение циркуляционной воды и, как следствие, развитие биокоррозии и подшламовой коррозии металла.

Ранее на базе научно-технического центра (НТЦ) ООО «Газпром нефтехим Салават» была разработана рецептура ингибитора коррозии (ИК) на основе фосфонатов и нового водорастворимого модифицированного производного 1,2-алкилимидазолина, полученного конденсацией жирных кислот таллового масла, 2-аминоэтилэтаноламина и акриловой кислоты ¹. Лабораторные испытания нового реагента по ингибированию коррозии углеродистой стали (Ст 20), в которых в качестве коррозионной среды была выбрана дистиллированная вода, показали, что в дозировках 50 и 70 г/т эффективность рецептуры составила более 80%, и новый ингибитор на основе модифицированного 1,2-алкилимидазолина был рекомендован для проведения опытно-промышленных испытаний (ОПИ) на установках ООО «Газпром нефтехим Салават» для обработки воды замкнутых контуров охлаждения компрессоров. Ожидаемый механизм действия соединений имидазоли-

ensuring the nitrite content in circulating water at the level of 300-400 ppm. Based on the results of all tests, the proposed nitrite-based reagent formulation was recommended for patenting and for further implementation at the gas purification plant from sulfur compounds and gas compression unit №8 Oil refinery of the LLC Gazprom Neftekhim Salavat.

Key words: anodic corrosion inhibitors; carbon steel corrosion inhibitor; closed water cooling circuits; corrosion; determination of the effectiveness of the corrosion inhibitor; industrial scale tests; mechanism of action of the corrosion inhibitor; nitrites; passivation of the metal surface; reagent composition.

нового ряда заключается в адсорбировании активного компонента на поверхности металла оборудования и создании тонкой пленки, защищающей металл от коррозии ².

При проведении ОПИ на установке ОГ и КГ цеха №8 НПЗ ООО «Газпром нефтехим Салават» пакета реагентов на основе фосфонатов (25% мас. раствор) и нового синтезированного соединения имидазолинового ряда (5% мас. раствор), дозировки составляли 35 и 140 г/т соответственно (способ дозирования – периодический), была отмечена низкая эффективность данной программы реагентной обработки в процессах ингибирования скорости коррозии углеродистой стали, не позволившая достичь целевого показателя не более 0.1 мм/год. Анализ собранных в процессе ОПИ данных показал, что в число основных факторов, снижающих эффективность работы нового имидазолинового ИК, входят:

1) изначально водный контур охлаждения установки ОГ и КГ был заполнен ХОВ. При эксплуатации в течение двухлетнего межремонтного пробега в отсутствии достаточной продувки (вывода части воды из системы охлаждения) и контроля коэффициента упаривания, в циркуляционной воде неизбежно увеличивается количество различного шлама, в том числе биошлама, при отсутствии обработки воды бактерицидами. Одновременно увеличивается общее солесодержание воды, накапливаются ионы кремния и хлорид-ионы, которые в небольших количествах присутствуют в исходном ХОВ (табл. 1). В связи с тем, что ОПИ проводились в конце двухлетнего межремонтного пробега, отмеченные выше изменения параметров исходной ХОВ затрудняли образование защитных пленок на поверхности металла в силу строения и природы молекулы ингибитора;

2) предложенный водорастворимый имидазолиновый ИК ожидаемо обладает поверхностно-активными свойствами в водной среде и является одновременно дисперсантом. В связи с этим произошел смыв и переход во взвешенное состояние

**Сравнительные показатели исходной ХОВ
и циркуляционной воды в конце двухлетнего межремонтного пробега**

Показатель	Исходная ХОВ	Циркуляционная вода замкнутого контура охлаждения уст. ОГ и КГ в период ОПИ
Удельная электрическая проводимость (УЭП), См/м	9.8×10^{-4}	3.6×10^{-2}
Водородный показатель, pH, ед.	8.94	9.17
Массовая концентрация эквивалента иона кальция, мг-экв/дм ³	отс.	1.90
Щелочность общая, мг-экв/дм ³	0.20	2.65
Коэффициент упаривания (K_y), ед.	-	37*

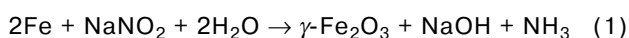
* K_y – рассчитывается как отношение УЭП циркуляционной воды к УЭП подпиточной воды, умноженное на 100%

значительной части накопленных за двухлетний межремонтный пробег загрязнений с внутренней поверхности оборудования, что привело к развитию подшламовой коррозии, а также к затруднениям в работе ингибитора коррозии.

Таким образом, по результатам ОПИ было рекомендовано проведение дополнительных промышленных испытаний водорастворимого ингибитора коррозии на основе продукта конденсации жирных кислот таллового масла, 2-аминоэтилэтаноламина и акриловой кислоты в замкнутых водных контурах охлаждения с высокой степенью чистоты циркуляционной воды и технологического оборудования, в условиях контроля коэффициента упаривания, солесодержания и микробиологических показателей среды.

На следующем этапе работы для обработки замкнутых контуров, циркуляционная вода которых имеет накопленные загрязнения и повышенные значения солесодержания, в НТЦ ООО «Газпром нефтехим Салават» был разработан ингибитор коррозии на основе неорганических соединений – нитритов.

Нитриты относят к анодным ингибиторам коррозии, механизм действия которых заключается в пассивации поверхности металла по указанному ниже механизму, в соответствии с реакцией (1)^{3,4}:



Образуемая на металлических поверхностях оборудования из углеродистой стали пленка состоит только из оксида железа (III). Высвобождаемый при этом аммиак может вызывать коррозию медных сплавов, особенно в присутствии даже небольших количеств кислорода, что является негативным фактором и требует анализа материального исполнения оборудования перед применением данной группы ИК.

Исследования других авторов⁵ показывают присутствие в образуемой защитной пленке на поверхности стали соединений типа $\text{Fe}(\text{NH}_3)_x(\text{NO}_3)_y \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Образование данных

комплексов связывают с прохождением реакций, в ходе которых нитрит-ионы частично восстанавливаются поверхностью стали до аммиака и аммонийных соединений, частично же окисляются при наличии в воде кислорода до нитратов.

В обоих случаях ингибиторы коррозии на основе нитритов не требуют наличия кислорода для формирования защитных пленок и поэтому могут быть наиболее эффективными в замкнутых системах с минимальным содержанием кислорода.

Достоинством анодных ингибиторов коррозии является прочность образуемых защитных пленок на поверхности металла, которые способны быстро восстанавливаться в случаях повреждений. Общим их недостатком является необходимость строгого контроля дозировки, поскольку даже небольшой недостаток реагентов в системе приводит к быстрому развитию коррозионных процессов. Часто результатом является развитие опасной питтинговой коррозии.

Ранее проведенные в НТЦ лабораторные испытания по оценке эффективности неорганических ингибиторов коррозии на основе молибдатов, хроматов, нитритов, нитритов с функциональными добавками, а также результаты испытаний по данным литературных источников, показали, что наибольшей результативности позволяют достичь составы на основе нитрита натрия и функциональных добавок, усиливающих антикоррозионное действие основного компонента рецептуры⁶. Используя эти данные, в НТЦ была разработана рецептура ингибитора коррозии на основе нитритов для промышленного использования и проведены его лабораторные и опытно-промышленные испытания. Состав реагента НТЦ приведен в табл. 2. Для сравнения в программу лабораторных испытаний был включен промышленно выпускаемый образец ингибитора коррозии на основе нитритов известного стороннего производителя.

Таблица 2
**Состав рецептуры ингибитора коррозии
на основе нитритов, предложенный
НТЦ ООО «Газпром нефтехим Салават»**

Активный компонент рецептуры	Содержание компонента, % мас.
Нитрит натрия NaNO_2 , % мас.	38.5
Функциональная добавка №1, % мас.	1.9
Функциональная добавка №2 (биоцид), % мас.	1.0
Функциональная добавка №3, % мас.	0.8
Подготовленная вода, % мас.	57.8

Лабораторные испытания по оценке эффективности ингибирования коррозии проводили по ГОСТ 9.506-87 и ГОСТ 9.502-82 гравиметрическим методом по изменению массы купонов коррозии с последующим расчетом степени защиты от коррозии (защитного эффекта). Использовались купоны (образцы-свидетели) из углеродистой стали (Ст20). Условия эксперимента: объем коррозионной среды – 250 мл; давление – атмосферное; газовая среда – воздух; температура – 40 °С.

В качестве коррозионной среды были выбраны:

- среда №1 - дистиллированная вода;
- среда №2 - имитат циркуляционной воды замкнутой системы с показателями, приближенными к воде замкнутого контура установки ОГ и КГ цеха №8 НПЗ ООО «Газпром нефтехим Салават» в период ОПИ имидазолинового ингибитора коррозии.

Выбор сред обусловлен возможностью оценить в процессе лабораторных испытаний эффективность ингибирования нитритным реагентом коррозионных процессов, как в начале, так и в конце межремонтного периода эксплуатации замкнутых водных контуров охлаждения или, соответственно, условно чистых и загрязненных. Характеристики обоих типов сред приведены в табл. 3.

Таблица 3
**Характеристики коррозионных сред
в эксперименте**

Показатель	Среда №1	Среда №2
Удельная электрическая проводимость, См/м	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-2}$
Водородный показатель, pH, ед.	5.6	8.0
Массовая концентрация эквивалента иона кальция, мг-экв/дм ³	отс.	0.5
Щелочность общая, мг-экв/дм ³	0.10	1.0
Коэффициент упаривания (K_u), ед.	-	114

Дозировка реагентов была выбрана с учетом литературных данных по эффективной концентрации нитритов. Достаточной для ингибирования коррозии считается концентрация нитритов в ди-

апазоне 500–1200 ppm (в расчете на NO_2^-). При наличии в системе оборудования из стали и меди для ингибирования коррозионных процессов необходимы более высокие концентрации нитритов – 5000–7000 ppm. В случае присутствия оборудования из алюминия концентрацию нитритов поднимают до 10000 ppm³. Для лабораторных испытаний были выбраны минимальные эффективные дозировки реагентов, соответствующие 500 ppm нитритов в испытываемой среде. Результаты лабораторных испытаний представлены на рис. 1, 2.

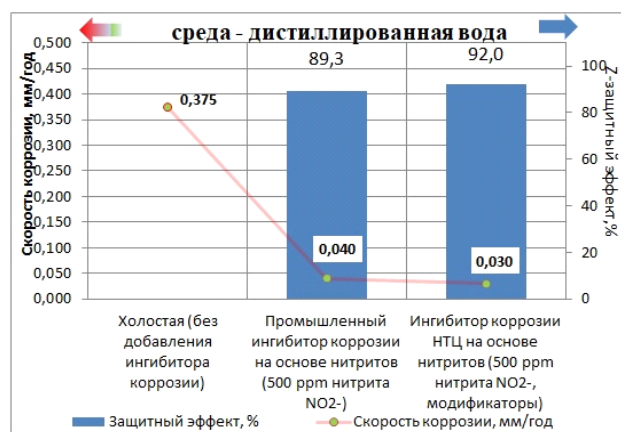


Рис. 1. Эффективность ИК в коррозионной среде №1

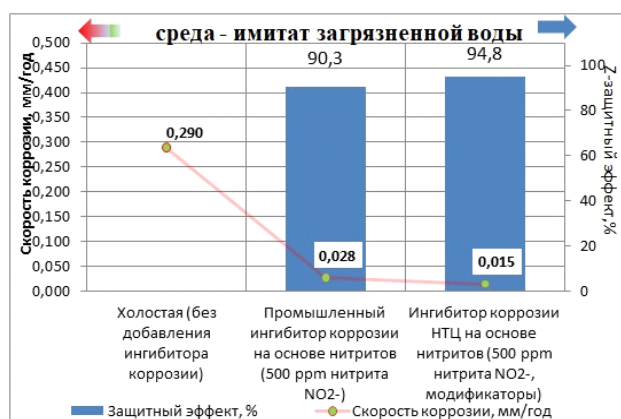


Рис. 2. Эффективность ИК в коррозионной среде №2

Как следует из рисунков, в обеих средах, как реагент НТЦ, так и реагент стороннего производителя, проявили эффективность ингибирования коррозионных процессов углеродистой стали свыше 80% в условиях проведенного лабораторного эксперимента. Эффективность предложенного НТЦ реагента в обоих случаях была несколько выше, чем промышленно выпускаемого образца ИК стороннего производителя.

После успешных лабораторных испытаний ИК на основе нитритов, разработанный на базе НТЦ, был допущен к проведению ОПИ по обработке циркуляционной воды замкнутого контура охлаждения компрессоров на установке ОГ и КГ цеха №8 НПЗ ООО «Газпром нефтехим Салават».

Наработку опытно-промышленной партии ИК на основе нитритов проводили в пилотном реакторе *Steddy-200-10* объемом 10 дм³ с дополнительным фильтрующим модулем по следующей методике. В реактор загружали необходимое количество воды, засыпали нитрит натрия, перемешивали при комнатной температуре до полного растворения. Далее добавляли функциональные добавки №1–3 и вновь перемешивали. Полученный раствор отфильтровывали на фильтрующем блоке установки с использованием фильтровальной ткани (филтромайталь), фильтровальной бумаги. Остаточное давление при фильтрации составило 13.3–20 кПа.

Для оценки эффективности обработки замкнутого контура охлаждения ингибитором коррозии на установке был смонтирован проточный стенд контроля коррозии, в который устанавливались купоны, выполненные из материала Ст20, период экспозиции купонов – 14 дней.

Для обработки воды замкнутого контура в период ОПИ были выбраны следующие дозировки ИК: на 1 этапе – 300–400 ppm нитритов и на 2 этапе – 150–250 ppm нитритов в циркуляционной воде.

В течение всего ОПИ проводился аналитический контроль ключевых показателей качества циркуляционной воды с периодичностью 1 раз в 14 дней. Результаты представлены в табл. 4.

На величину показателей массовые концентрации эквивалента иона кальция, сульфатов, хлоридов, кремнекислоты реагентная обработка не оказывает значительного влияния, их величина зависит от природы подпиточной воды, степени ее загрязнения, регулирования режима продувок/подпиток. На величину pH циркуляционной воды реагентная обработка также не оказала значительного влияния. Взвешенные вещества отсутствовали в течение всего ОПИ.

Значения УЭП и щелочности циркуляционной воды при обработке ингибитором коррозии на основе нитритов в дозировках, соответствующих 300–400 ppm нитритов в циркуляционной воде, были выше на 1 этапе, чем при более низких дозировках реагента на 2 этапе ОПИ.

Скорость коррозии купонов из углеродистой стали в отсутствие реагентной обработки составляла 0.32–0.35 мм/год. При использовании ИК в дозировках, соответствующих 300–400 ppm нитритов в циркуляционной воде, скорость коррозии снизилась до 0.003–0.005 мм/год. Несмотря на снижение дозировок ИК до содержания нитритов 150–250 ppm в циркуляционной воде, скорость коррозии оставалась в норме и составляла менее 0.1 мм/год, однако была отмечена тенденция к ускорению коррозионных процессов (до 0.02 мм/год). Массовая концентрация общего железа в течение всего периода ОПИ была стабильно низкой и не превышала 1 мг/дм³.

Таблица 4

Ключевые показатели качества циркуляционной воды в ходе ОПИ

Контролируемый параметр	Этапы ОПИ								
	Реагенты не подавались		Обработка ИК на основе нитритов						
			1 этап – дозировка ИК соответствует содержанию нитритов 300–400 ppm			2 этап – дозировка ИК соответствует содержанию нитритов 150–250 ppm			
Водородный показатель, pH, ед.	9.17	8.17	9.16	9.07	8.87	8.67	8.24	8.17	8.17
Удельная электрическая проводимость (УЭП), мкСм/см	363	439	1326	1433	1467	987	723	699	688
Щелочность общая, мг-экв/дм ³	2.65	3.07	4.07	4.57	4.76	3.35	2.47	2.22	2.37
Массовая концентрация эквивалента иона кальция, мг-экв/дм ³	1.90	2.00	1.28	1.07	1.16	0.81	0.49	0.61	0.63
Массовая концентрация кремнекислоты (SiO ₃ ²⁻), мг/дм ³	1.7	3.9	2.7	2.3	2.6	2.3	1.7	1.5	1.4
Массовая концентрация общего железа, мг/дм ³	0.15	0.41	0.23	0.29	0.37	0.26	0.21	0.32	0.29
Массовая концентрация сульфатов, мг/дм ³	18.82	24.71	20.59	35.59	33.07	35.25	20.83	10.6	11.8
Массовая концентрация хлоридов, мг/дм ³	29.7	36.1	39.0	36.0	72.4	38.0	21.6	51.8	18.7
Химическое потребление кислорода, мг О ₂ /дм ³	отс.	отс.	200	56	104	128	20	64	68
Взвешенные вещества, мг/дм ³	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.
Микробиологическое загрязнение циркуляционной воды, КОЕ/мл	15	8	9	37	25	14	5	7	1
Скорость коррозии	0.320	0.350	0.210	0.005	0.004	0.003	0.003	0.019	0.022
Массовая концентрация нитрит-ионов, мг/дм ³	отс	отс	330	402	381	237	194	165	187

При использовании ИК на основе нитритов увеличилось химическое потребление кислорода, а также незначительно выросла величина микробиологического загрязнения циркуляционной воды. Каких-либо периодов резкого увеличения количества микроорганизмов в воде после добавления реагентов зафиксировано не было, что указывает на эффективную работу применяемого биоцида в комплексной обработке циркуляционной воды в период проведения ОПИ.

Также в ходе ОПИ контролировались технологические параметры работы оборудования, в частности, температура цилиндров компрессоров. Отклонений по данному показателю при обработке циркуляционной воды ингибитором коррозии на основе нитритов не наблюдалось, что косвенно

указывает на отсутствие рисков снижения поверхности теплообмена при образовании защитных пленок на внутренних поверхностях металлических частей оборудования, контактирующих с водой замкнутого контура.

Таким образом, в ходе ОПИ была доказана высокая эффективность разработанного в НТЦ ООО «Газпром нефтехим Салават» ингибитора коррозии на основе нитритов в составе комплексной программы реагентной обработки циркуляционной воды замкнутых водных контуров охлаждения. Предложенная рецептура реагента была рекомендована к патентованию и к дальнейшему внедрению на установке ОГ и КГ цеха №8 НПЗ ООО «Газпром нефтехим Салават» на основе положительных результатов ОПИ.

Литература

1. Садретдинов И.Ф., Султанбекова И.А., Миронова К.А., Слобода А.В. Перспективный ингибитор коррозии на основе продукта конденсации 1,2-алкилимидазолинов и акриловой кислоты для замкнутых водных контуров охлаждения // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2023. – №7-8. – С.17-21.
2. Патент №105217807 КНР. Corrosion and scale inhibitor for closed-loop soft water system and application method of corrosion and scale inhibitor / Dong Jin, Fang Hui, Zhang Xueping, Shi Deming, Bao Zili, Xia Yongjun, Hu Jia, Li Yin, Wang Jun, Chen Jun // Bulletin. – 2016.
3. Veolia Water Tech. Closed Loops Systems [Electronic resource]. URL: www.veoliawatertech.com/crownsolutions/ressources/documents/2/21935,Water-pp295-297.pdf / (дата обращения 09.04.2024).
4. Даниловская Л.П., Крымская Р.С.. Ингибиторы коррозии металлов. – Санкт-Петербург: СПбГМТУ, 2017. – 37 с.
5. Паршутин В.В., Шолтоян Н.С. Ингибирование коррозии сталей в растворах для электрохимической размерной обработки металлов. 1. Простые и низколегированные стали. Выбор промывочных растворов // Электронная обработка материалов. – 2000. – №1. – С.40-54.
6. Rey S., Reggiani G. Molybdate and Non-Molybdate Options for Closed Systems – Part II // Association of Water Technologies (AWT). – 2005. – Pp.17-37.

References

1. Sadretdinov I.F., Sultanbekova I.A., Mironova K.A., Sloboda A.V. [A promising corrosion inhibitor for closed water cooling circuits based on a condensation product of 1,2-alkylimidazolines and acrylic acid]. [Oil refining and petrochemistry], 2023, no.7-8, pp.17-21.
2. Dong Jin, Fang Hui, Zhang Xueping, Shi Deming, Bao Zili, Xia Yongjun, Hu Jia, Li Yin, Wang Jun, Chen Jun. [Corrosion and scale inhibitor for closed-loop soft water system and application method of corrosion and scale inhibitor]. Patent CN no.105217807, 2016.
3. Veolia Water Tech. Closed Loops Systems [Electronic resource]. URL: www.veoliawatertech.com/crownsolutions/ressources/documents/2/21935,Water-pp295-297.pdf / (date of the application 09.04.2024).
4. Danilovskaya L.P., Crimean R.S. *Ingibitory korrozii metallov* [Metal corrosion inhibitors]. St. Petersburg, SPbGMTU Publ., 2017, 37 p.
5. Parshutin V.V., Sholtoyan N.S. *Ingibirovaniye korrozii staley v rastvorakh dlya elektrokhimicheskoy razmernoy obrabotki metallov. 1. Prostyye i nizkolegirovannyye stali. Vybory promyvochnykh rastvorov* [Inhibition of steel corrosion in solutions for electrochemical dimensional processing of metals. 1. Plain and low alloy steels. Selection of washing solutions]. *Elektronnaya obrabotka materialov* [Electronic processing of materials], 2000, no.1, pp.40-54.
6. Rey S., Reggiani G. [Molybdate and Non-Molybdate Options for Closed Systems – Part II]. *Association of Water Technologies (AWT)*, 2005, pp.17-37.

А. А. Липин (к.т.н., доц.), А. Г. Липин (д.т.н., проф., зав. каф.), В. А. Крисанова (студ.)

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА НА КИНЕТИКУ ВЫДЕЛЕНИЯ ПИТАТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ КАПСУЛИРОВАННОГО УДОБРЕНИЯ

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
кафедра процессов и аппаратов химической технологии
153000, г. Иваново, Шереметьевский проспект, 7; e-mail: lipin.a@mail.ru*

A. A. Lipin, A. G. Lipin, V. A. Krisanova

EFFECT OF TEMPERATURE ON THE KINETICS OF NUTRIENT RELEASE FROM ENCAPSULATED FERTILISER

*Ivanovo State University of Chemistry and Technology
7, Sheremetyevskiy Prospekt Str., 153000, Ivanovo, Russia; e-mail: lipin.a@mail.ru*

Исследована кинетика выделения питательных веществ из капсулированных гранул карбамида в водной среде в статическом режиме при различных температурах. Выявлена зависимость эффективного коэффициента диффузии карбамида через слой полимерного покрытия от температуры. Предложена математическая модель процесса выделения питательных веществ из капсулированных гранул удобрения, позволяющая прогнозировать изменение степени выделения питательных веществ во времени и учитывающая изменение температуры окружающей среды. Проведен вычислительный эксперимент, который показал различия в скорости выделения питательных веществ из одного и того же удобрения в разных климатических регионах.

Ключевые слова: диффузия; капсулированное удобрение; кинетика выделения; математическое моделирование; питательные вещества; полимерное покрытие; прогнозирование; раствор; скорость; температура окружающей среды.

Капсулированными называются удобрения, гранулы которых покрыты защитной оболочкой, чаще всего полимерной. Они обеспечивают выделение питательных веществ в течение заданного промежутка времени в количестве, необходимом растению на данном этапе роста¹⁻⁶. Применение капсулированных удобрений в сельском хозяйстве позволяет решить ряд проблем, связанных с обычными удобрениями. К ним относятся: потери питательных веществ, их неполное усвоение растениями, как следствие этого – загрязнение грунтовых вод, водоемов, необходимость многократно-

The kinetics of nutrient release from encapsulated urea granules in aqueous medium in static mode at different temperatures has been studied. The dependence of urea diffusion coefficient through the polymer coating layer on temperature was revealed. A mathematical model of nutrient release from encapsulated fertiliser granules is proposed. The model allows predicting the change in the degree of nutrient release in time and takes into account the change in ambient temperature. A computational experiment was carried out, which showed the differences in the rate of nutrient release from the same fertiliser in different climatic regions.

Key words: ambient temperature; diffusion; encapsulated fertiliser; mathematical modeling; nutrients; polymer coating; prediction; release kinetics; solution; rate.

го внесения удобрений, влекущая дополнительные трудо- и капиталозатраты аграриев¹⁻³.

Скорость выделения питательных веществ из капсулированного удобрения определяется прежде всего диффузионными свойствами оболочки. Диффузионные свойства зависят от материала и температуры среды, в которой оболочка находится. Поэтому одно и то же удобрение может работать по-разному в разных климатических регионах. Кроме того, даже в одном регионе температурный режим может изменяться в течение вегетационного периода. Это необходимо учитывать при создании удобрения.

Дата поступления 12.02.24

Методы математического моделирования широко и успешно используются в исследованиях, связанных с капсулированными удобрениями ^{7, 8}. Прогнозирование кинетики выделения питательных веществ из капсулированных удобрений с помощью математических моделей позволяет оперативно оценить свойства произведенных удобрений, сократив время экспериментальных исследований до минимума. Известны как эмпирические, так и феноменологические модели, прогнозирующие кинетику выделения питательных веществ из капсулированных удобрений ^{9–12}. Феноменологические модели более универсальны, так как могут быть применены к различным типам удобрений. Однако существующие модели не учитывают влияние температурного режима на кинетику выделения питательных веществ. Ранее авторами настоящей работы моделировался процесс выделения питательных веществ без учета влияния температуры ^{13, 14}.

Целью работы является разработка феноменологической модели, позволяющей прогнозировать кинетику выделения питательных веществ из капсулированного удобрения с учетом изменения температуры среды.

Материалы и методы исследования

Для исследования кинетики выделения питательных веществ из капсулированных гранул использовались гранулы карбамида с покрытием из акрилового полимера, полученные авторами настоящей работы в лабораторном аппарате с фонтанирующим слоем частиц ¹⁵. Нанесение оболочки осуществлялось распылением через пневматическую форсунку полимерной эмульсии на частицы псевдооживленного слоя. Капли, столкнувшись с частицами слоя, растекались по их поверхности, образуя жидкостную пленку, при этом растворитель постоянно испарялся. Оставшийся твердый компонент осаждался на поверхности частиц и образовывал оболочку. Использование фонтанирующего слоя, обеспечивающего интенсивную циркуляцию частиц, обусловлено стремлением создать условия для многократного прохождения каждой частицы через зону орошения форсунки. Это, в свою очередь, способствовало равномерному распределению пленкообразующего вещества по поверхности обрабатываемых гранул карбамида ^{16, 17}.

Исследование кинетики выделения питательных веществ из капсулированных гранул карбамида осуществлялось в водной среде в статическом режиме. Капсулированные гранулы общей массой 5 г с массовой долей оболочки 25% поме-

щались в 50 мл дистиллированной воды, налитой в банки с крышкой. Банки помещались в воздушный термостат, где выдерживались при заданной температуре. В определенные моменты времени отбирались пробы раствора (по 1 мл) и заменялись свежей водой. В отобранных пробах рефрактометрическим методом определялась концентрация выделяющегося карбамида. Для этого на рефрактометре ИРФ-454 Б2М измерялся показатель преломления раствора, после чего по калибровочному графику определялась концентрация карбамида в этом растворе. Калибровочным служил график зависимости показателя преломления от концентрации водного раствора карбамида. Для построения данной зависимости использовались результаты измерения показателя преломления у специально приготовленных растворов карбамида известных концентраций. Соотношение текущей концентрации и максимально возможной при полном растворении ядра гранулы характеризует степень выделения карбамида из капсулированных гранул. Выполнено несколько серий опытов при разной температуре (рис. 2).

Математическая модель процесса выделения питательных веществ из капсулированных гранул

Для вывода уравнений математической модели процесса выделения питательных веществ из капсулированного удобрения рассмотрим его физическую картину. При попадании в воду капсулированной гранулы начинается процесс диффузии воды через оболочку внутрь капсулы – индукционный период. В настоящей работе этот период не рассматривался, поскольку часто он либо отсутствует, либо его продолжительность мала по сравнению с общим временем выделения питательных веществ из капсулы ^{9, 10, 13}. По мере проникновения воды внутрь капсулы начинается растворение ее твердого ядра **1** (рис. 1), оно уменьшается в размерах, а между ним и оболочкой появляется слой насыщенного раствора питательных веществ **2**. Одновременно с этим начинается диффузия питательных веществ через оболочку **3** в окружающую среду **4** – период постоянной скорости выделения. После растворения ядра концентрация питательных веществ внутри капсулы начинает уменьшаться, наступает период убывающей скорости выделения.

Принимались следующие допущения: гранулы шарообразные; слой монодисперсный либо расчет ведется на средний диаметр гранул; слой покрытия рассматривается как плоская пластина из-за его малой толщины по сравнению с размерами ядра ($\delta \ll R_{\text{я}}$).

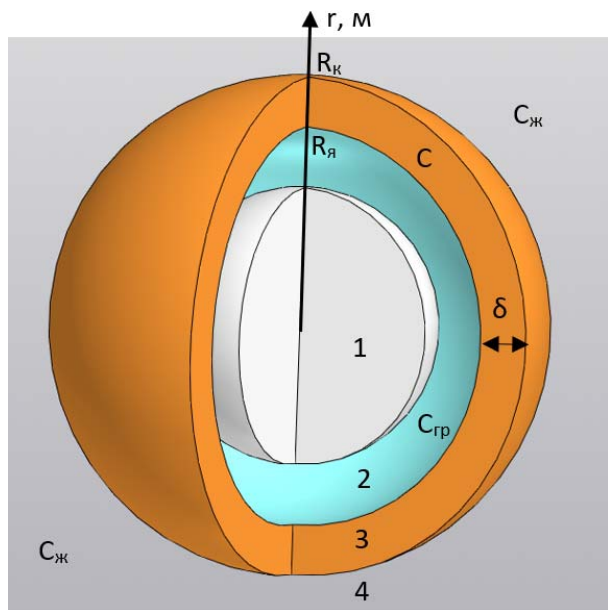


Рис. 1. Расчетная схема: 1 – твердое ядро; 2 – насыщенный раствор; 3 – слой покрытия; 4 – окружающая жидкость

Процесс переноса питательных веществ через слой покрытия в раствор описывается дифференциальным уравнением диффузии (1) с граничными условиями первого и третьего рода соответственно на внутренней и наружной поверхностях.

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D(t) \frac{\partial^2 C}{\partial r^2}, \quad R_я < r < R_к, \quad (1)$$

где $D(t)$ – эффективный коэффициент диффузии питательных веществ через слой покрытия, зависящий от температуры, м²/с;

C – концентрация питательных веществ, кг/м³;

τ – время, с;

r – радиальная координата, м;

$R_я$ – радиус ядра гранулы, м;

$R_к$ – радиус капсулы, м.

Граничное условие для уравнения (1) на внутренней поверхности покрытия (при $r=R_я$) записывается в предположении, что на ней устанавливается равновесное значение концентрации питательных веществ:

$$C(R_я, \tau) = \varepsilon C_{нас} \text{ при } C_{зр} \geq C_{нас}, \quad (2)$$

$$C(R_я, \tau) = \varepsilon C_{зр} \text{ при } C_{зр} < C_{нас}, \quad (3)$$

где ε – коэффициент распределения;

$C_{зр}$, $C_{нас}$ – концентрации питательных веществ внутри капсулы и их насыщенного раствора, соответственно, кг/м³.

Предположение основано на том, что перенос компонентов в растворе осуществляется значительно быстрее, чем в слое покрытия. Суммарный

процесс переноса лимитирован переносом в слое покрытия. Соотношение (2) имеет место при наличии твердого ядра в период растворения, а соотношение (3) после растворения твердого ядра. Коэффициент распределения ε характеризует долю пустот в слое покрытия, заполненных жидкостью (раствором питательных веществ).

На наружной поверхности покрытия предполагается массообмен по закону массоотдачи:

$$-D(t) \frac{\partial C(R_к, \tau)}{\partial r} = \beta \left[\frac{C(R_к, \tau)}{\varepsilon} - C_{жс} \right] = j_m, \quad (4)$$

где j_m – плотность массового потока питательных веществ через поверхность раздела твердой и жидкой фаз, т.е. потока питательных веществ в окружающую гранулу жидкость, кг/(м²·с);

β – коэффициент массоотдачи, м/с;

$C_{жс}$ – концентрация питательных веществ в окружающей гранулу жидкости, кг/м³.

Коэффициент массоотдачи определялся из критерия Шервуда $Sh = \beta R_к / D_w$. Из теории массопередачи известно, что для неподвижных частиц $Sh = 2$. Тогда формула для расчета коэффициента массоотдачи имеет вид:

$$\beta = \frac{2D_w}{d_к} = \frac{D_w}{R_к}, \quad (5)$$

где D_w – коэффициент диффузии питательных веществ в воде;

$d_к$ – диаметр капсулы.

Для карбамида согласно данным работы ¹⁰:

$$D_w = (1.38 - 0.0782 C_{жс} + 0.00464 C_{жс}^2) \cdot 10^{-9}. \quad (6)$$

Эффективный коэффициент диффузии питательных веществ через слой покрытия D аппроксимирован уравнением Аррениуса:

$$D(t) = D_0 \cdot e^{-\frac{E}{R(t+273)}}. \quad (7)$$

В настоящей работе константы в уравнении (7) определены для карбамида: $D_0 = 6.311$, $E = 73540$. О выводе температурной зависимости коэффициента диффузии карбамида в слое покрытия изложено в разделе «Результаты и обсуждение».

Концентрация питательных веществ в окружающей жидкости находится из уравнения:

$$V_{жс} \frac{dC_{жс}}{d\tau} = 4\pi R_к^2 N_{зр} j_m, \quad (8)$$

где $V_{жс}$ – объем окружающей жидкости;

$N_{зр}$ – число гранул. При $\tau = 0$ $C_{жс} = 0$.

Для определения границ разных периодов процесса выделения питательных веществ используется условная величина концентрации питательных веществ внутри капсулы C_{zp} :

$$\frac{dC_{zp}}{d\tau} = -\frac{4\pi R_{\kappa\text{ж}}^2 j_{\text{м}}}{V_{\text{я}}}, \quad (9)$$

где $V_{\text{я}} = \frac{4}{3}\pi R_{\text{я}}^3$ – объем ядра. При $\tau = 0$ $C_{zp} = \rho_{\text{тв}}$. По физическому смыслу C_{zp} – отношение массы питательных веществ внутри капсулы к начальному объему ядра.

Таким образом, система уравнений (1)–(9) представляет собой математическую модель процесса выделения питательных веществ из капсулированной гранулы в водной среде с учетом температурного режима. Для решения системы уравнений математического описания использовался метод конечных разностей. Программная реализация модели выполнена в системе Mathcad.

Результаты и их обсуждение

Опытные данные, полученные в результате экспериментального исследования кинетики выделения карбамида из капсулированных гранул в воде, показаны точками на рис. 2. Эксперименты проводились при температурах 19, 27 и 35 °С. Результаты эксперимента позволяют сделать вывод, что с повышением температуры скорость выделения карбамида из капсул возрастает. Это является следствием увеличения коэффициента диффузии карбамида через оболочку капсулы.

Для вывода зависимости коэффициента диффузии от температуры сначала были определены его значения при температурах опытов. Для этого решалась обратная задача: производился расчет степени выделения карбамида по предложенной математической модели с заданными значениями коэффициента диффузии D . Затем выбиралось то значение D , которое обеспечивало наибольшую сходимость опытных и расчетных данных. Кривые на рис. 2 иллюстрируют прогнозные зависимости степени выделения карбамида от времени, полученные с помощью математической модели. Среднее значение среднего квадратического отклонения опытных и расчетных данных составило $8.41 \cdot 10^{-3}$.

Определенные по описанной выше методике значения коэффициента диффузии показаны точками на рис. 3. Далее была выполнена аппроксимация этих значений уравнением Аррениуса (7). Кривая на рис. 3 иллюстрирует полученную зависимость.

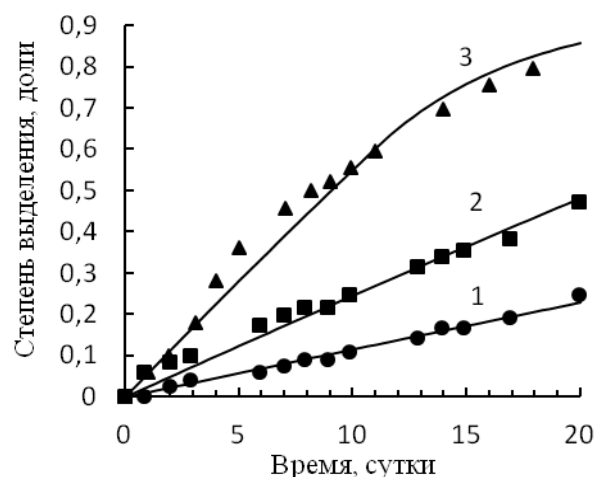


Рис. 2. Изменение степени выделения карбамида во времени при различных температурах: 1 – $t = 19$ °С; 2 – $t = 27$ °С; 3 – $t = 35$ °С; точки – опытные данные, линии – расчет по модели

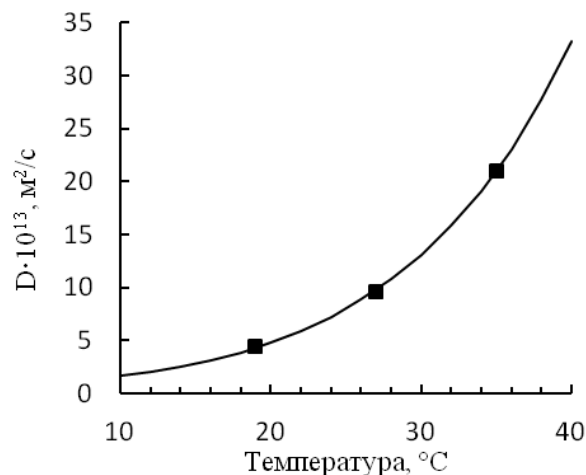


Рис. 3. Зависимость коэффициента диффузии карбамида от температуры: точки – опытные данные, линия – расчет по модели

Необходимость учета зависимости коэффициента диффузии от температуры иллюстрируют кривые рис. 4. Здесь представлены зависимости степени выделения карбамида от времени, спрогнозированные с помощью модели. Кривая 1 получена с учетом изменения температуры по месяцам вегетационного периода (май–сентябрь), а кривая 2 – при средней температуре за этот период. Значения среднемесячной температуры были взяты для города Иваново (рис. 5). В первые два месяца температура ниже средней за летний сезон, поэтому кривая 1 имеет на участке 0–50 суток меньший наклон, чем кривая 2. В третий и четвертый месяцы, наоборот, температура выше средней и кривая 1 имеет больший наклон, чем кривая 2, пересекая ее в точке, соответствующей 75 сут.

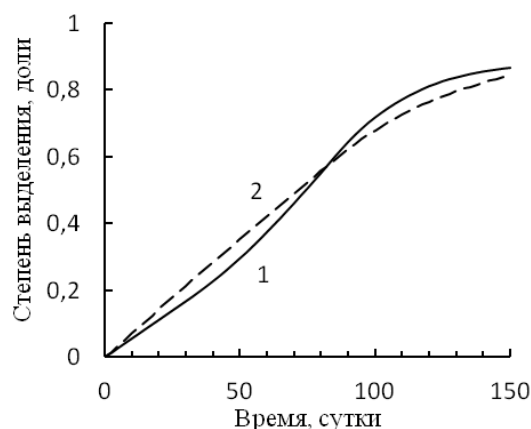


Рис. 4. Изменение степени выделения карбамида во времени для Ивановского региона: 1 – расчет с учетом изменения температуры; 2 – расчет при средней температуре

Одно и то же удобрение может использоваться в разных регионах, где среднемесячная температура может сильно отличаться. На рис. 5 приведено сравнение среднемесячной температуры для Ивановской, Воронежской областей и Краснодарского края.

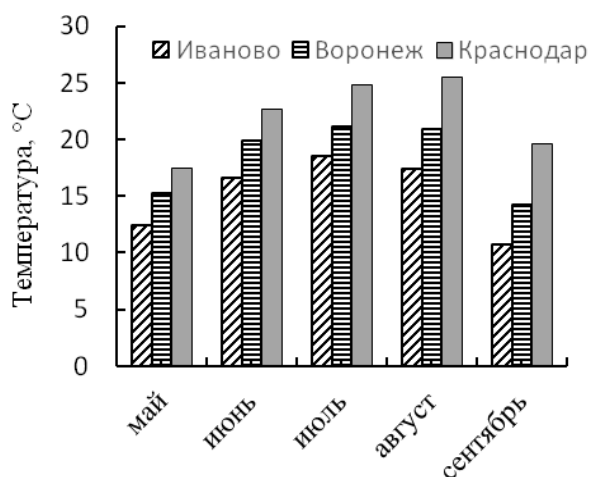


Рис. 5. Изменение температуры по месяцам для различных регионов: 1 – Иваново; 2 – Воронеж; 3 – Краснодар

С помощью разработанной математической модели спрогнозировано выделение карбамида из капсулированных гранул с одинаковой массовой долей оболочки в условиях разных регионов (рис. 6). В регионе с большими среднемесячными температурами (Краснодарский край) скорость выделения карбамида из капсул выше и время полного выделения питательных веществ соответственно меньше. Следовательно, для южных регионов целесообразно применять удобрения с более длительным сроком выделения питательных веществ, что может быть достигнуто, например, увеличением толщины оболочки.

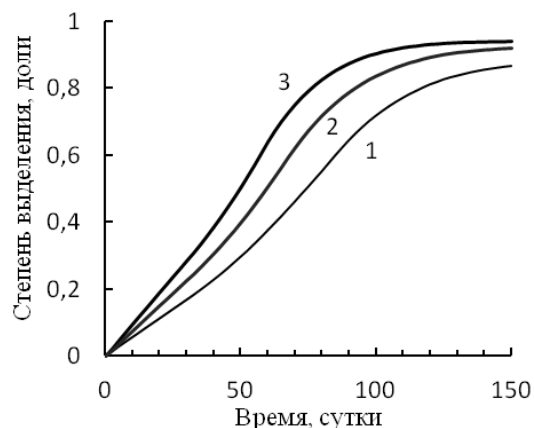


Рис. 6. Изменение степени выделения карбамида во времени для различных регионов: 1 – Иваново; 2 – Воронеж; 3 – Краснодар

Предложенная математическая модель может быть использована для оперативного прогнозирования сроков выделения питательных веществ из капсулированных гранул, поскольку продолжительность выделения для большинства капсулированных удобрений составляет от 3 до 6 месяцев, и экспериментальная проверка общей продолжительности действия удобрения затруднительна.

Литература

1. Shanmugavel D., Rusyn I., Solorza-Feria O., Kamaraj S.-K. Sustainable SMART fertilizers in agriculture systems: A review on fundamentals to in-field applications // *Sci. Total Environ.* – 2023. – V.904. – Art.166729.
2. Jariwala H., Santos R.M., Lauzon J.D., Dutta A., Chiang Y.W. Controlled release fertilizers (CRFs) for climate-smart agriculture practices: a comprehensive review on release mechanism, materials, methods of preparation, and effect on environmental parameters // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2022. – V.29. – Pp.53967-53995.
3. Lawrencia D., Wong S.K., Low D.Y.S., Goh B.H., Goh J.K., Ruktanonchai U.R., Soottitantawat A., Lee L.H., Tang S.Y. Controlled Release Fertilizers: A Review on Coating Materials and Mechanism of Release // *Plants.* – 2021. – V.10, №2. – Art.238.

References

1. Shanmugavel D., Rusyn I., Solorza-Feria O., Kamaraj S.-K. [Sustainable SMART fertilizers in agriculture systems: A review on fundamentals to in-field applications]. *Sci. Total Environ.*, 2023, vol.904, art.166729.
2. Jariwala H., Santos R.M., Lauzon J.D., Dutta A., Chiang Y.W. [Controlled release fertilizers (CRFs) for climate-smart agriculture practices: a comprehensive review on release mechanism, materials, methods of preparation, and effect on environmental parameters]. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2022, vol.29, pp.53967-53995.
3. Lawrencia D., Wong S.K., Low D.Y.S., Goh B.H., Goh J.K., Ruktanonchai U.R., Soottitantawat A., Lee L.H., Tang S.Y. [Controlled Release Fertilizers: A Review on Coating Materials and Mechanism of Release. *Plants*, 2021, vol.10, no.2, art. 238.

4. Beig B., Niazi M.B.K., Jahan Z., Hussain A., Zia M.H., Mehran M.T. Coating materials for slow release of nitrogen from urea fertilizer: a review // *J. Plant Nutr.*– 2020.– V.43.– Pp.1510-1533.
5. Wang X., Yang Y., Zhong Sh., Meng Q., Li Y., Wang J., Gao Y., Cui X. Advances in controlled-release fertilizer encapsulated by organic-inorganic composite membranes // *Particuology*.– 2024.– V.84.– Pp.236-248.
6. Taran Yu. A., Fufaeva V. M. Production of encapsulated controlled-release fertilizers based on prilled and granular urea // *Chemical and Petroleum Engineering*.– 2022.– V.58, №5-6.– Pp.499-504.
7. Irfan S.A., Razali R., KuShaari K., Mansor N., Azeem B., Ford Versypt A.N. A review of mathematical modeling and simulation of controlled-release fertilizers // *J. Controlled Release*.– 2018.– V.271.– Pp.45-54.
8. Duan Q., Jiang Sh., Chen F., Li Zh., Ma L., Song Y., Yu X., Chen Y., Liu H., Yu L. Fabrication, evaluation methodologies and models of slow-release fertilizers: A review // *Ind. Crops Prod.*– 2023.– V.192.– Art.116075.
9. Trinh T. H., KuShaari K., Basit A., Azeem B., Shuib A. Use of Multi-Diffusion Model to Study the Release of Urea from Urea Fertilizer Coated with Polyurethane-Like Coating (PULC) // *APCBEE Procedia*.– 2014.– V.8.– Pp.146-150.
10. Trinh T. H., KuShaari K., Shuib A. S., Ismail L., Azeem B. Modelling the release of nitrogen from controlled release fertiliser: Constant and decay release // *Biosyst. Eng.*– 2015.– V.130.– Pp.34-42.
11. Kusters G.L.A., Canadell J., de Vos S., Storm C., van der Schoot P. A mathematically tractable model for controlled release urea fertilisers // *Biosyst. Eng.*– 2023.– V.228.– Pp.49-55.
12. Vakal V., Pavlenko I., Vakal S., Hurets L., Ochowiak M. Mathematical Modeling of Nutrient Release from Capsulated Fertilizers // *Period. Polytech. Chem. Eng.*– 2020.– V.64, №4.– Pp.562-568.
13. Липин А.Г., Липин А.А. Кинетика высвобождения азота из гранул мочевины с полимерным покрытием // *Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология*.– 2022.– Т.65, №7.– С.100-106.
14. Lipin A.A., Lipin A.G. Modelling nutrient release from controlled release fertilisers // *Biosyst. Eng.*– 2023.– V.234.– Pp.81-91.
15. Липин А.Г., Небукин В.О., Липин А.А. Оценка степени покрытия при капсулировании зернистых материалов в псевдооживленном слое // *Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология*.– 2019.– Т.62, №5.– С.84-90.
16. Lipin A. A., Lipin A. G. Prediction of coating uniformity in batch fluidized-bed coating process // *Particuology*.– 2022.– V.61.– Pp.41-46.
17. Lipin A.G., Lipin A.A., Wojtowicz R. Calculation of degree of coverage in fluidized bed coating // *Dry. Technol.*– 2022.– V.40, №1.– Pp.30-41.
4. Beig B., Niazi M.B.K., Jahan Z., Hussain A., Zia M.H., Mehran M.T. [Coating materials for slow release of nitrogen from urea fertilizer: a review]. *J. Plant Nutr.*, 2020, vol.43, pp.1510-1533.
5. Wang X., Yang Y., Zhong Sh., Meng Q., Li Y., Wang J., Gao Y., Cui X. [Advances in controlled-release fertilizer encapsulated by organic-inorganic composite membranes]. *Particuology*, 2024, vol.84, pp.236-248.
6. Taran Yu. A., Fufaeva V. M. [Production of encapsulated controlled-release fertilizers based on prilled and granular urea]. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2022, vol.58, no.5-6, pp.499-504.
7. Irfan S.A., Razali R., KuShaari K., Mansor N., Azeem B., Ford Versypt A.N. [A review of mathematical modeling and simulation of controlled-release fertilizers]. *J. Controlled Release*, 2018, vol.271, pp.45-54.
8. Duan Q., Jiang Sh., Chen F., Li Zh., Ma L., Song Y., Yu X., Chen Y., Liu H., Yu L. [Fabrication, evaluation methodologies and models of slow-release fertilizers: A review]. *Ind. Crops Prod.*, 2023, vol.192, art.116075.
9. Trinh T. H., KuShaari K., Basit A., Azeem B., Shuib A. [Use of Multi-Diffusion Model to Study the Release of Urea from Urea Fertilizer Coated with Polyurethane-Like Coating (PULC)]. *APCBEE Procedia*, 2014, vol.8, pp.146-150.
10. Trinh T. H., KuShaari K., Shuib A. S., Ismail L., Azeem B. [Modelling the release of nitrogen from controlled release fertiliser: Constant and decay release]. *Biosyst. Eng.*, 2015, vol.130, pp.34-42.
11. Kusters G.L.A., Canadell J., de Vos S., Storm C., van der Schoot P. [A mathematically tractable model for controlled release urea fertilisers]. *Biosyst. Eng.*, 2023, vol.228, pp.49-55.
12. Vakal V., Pavlenko I., Vakal S., Hurets L., Ochowiak M. [Mathematical Modeling of Nutrient Release from Capsulated Fertilizers]. *Period. Polytech. Chem. Eng.*, 2020, vol.64, no.4, pp.562-568.
13. Lipin A.G., Lipin A.A. Кинетика высвобождения азота из гранул мочевины с полимерным покрытием [Nitrogen release from polymer-coated urea granules]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [ChemChemTech], 2022, vol.65, no.7, pp.100-106.
14. Lipin A.A., Lipin A.G. [Modelling nutrient release from controlled release fertilisers]. *Biosyst. Eng.*, 2023, vol.234, pp.81-91.
15. Lipin A.G., Nebukin V.O., Lipin A.A. *Otsenka stepeni pokrytiya pri kapsulirovani zernistykh materialov v psevdoozhivennom sloye* [Assessment of coverage degree during granular material encapsulation in fluidized bed]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [ChemChemTech], 2019, vol.62, no.5, pp.84-90.
16. Lipin A. A., Lipin A. G. [Prediction of coating uniformity in batch fluidized-bed coating process]. *Particuology*, 2022, vol. 61, pp.41-46.
17. Lipin A.G., Lipin A.A., Wojtowicz R. [Calculation of degree of coverage in fluidized bed coating]. *Dry. Technol.*, 2022, vol.40, no.1, pp.30-41.

З. И. Игзакова (асп.), Э. Х. Галияхметова (к.фарм.н., доц.),
Н. В. Кудашкина (д.фарм.н., проф., зав. каф.), Р. Р. Галияхметова (студ.)

ИЗУЧЕНИЕ ФЛАВОНОИДОВ В ТРАВЕ *CRAMBE ABYSSINICA HOCHST.*

Башкирский государственный медицинский университет Минздрава России,
кафедра фармакогнозии и ботаники
450008, г. Уфа, ул. Ленина, 3; e-mail: svet-khasanova@yandex.ru

Z. I. Igzakova, E. Kh. Galiakhmetova, N. V. Kudashkina, R. R. Galiakhmetova

THE STUDY OF FLAVONOIDS IN THE HERB *CRAMBE ABYSSINICA HOCHST.*

Bashkir state medical University of the Ministry of health of the Russian Federation
3, Lenina Str., 450008, Ufa, Russia; e-mail: svet-khasanova@yandex.ru

Представлены результаты исследования качественного состава флавоноидов и фенолкарбоновых кислот методом ТСХ. Определены спектральные характеристики спиртовых извлечений травы *C. abyssinica*, подобраны условия экстракции и оптимальные параметры для количественного определения флавоноидов в траве *C. abyssinica* спектрофотометрическим методом. Разработана методика количественного определения суммы флавоноидов в траве *Crambe abyssinica Hochst.* в пересчете на лутеолин-7-гликозид при аналитической длине волны 398 ± 2 нм. Содержание флавоноидов в среднем составила от 0.83 до 0.87 %. В проект фармакопейной статьи рекомендовано включить числовой показатель: содержание флавоноидов – не менее 0.8%.

Ключевые слова: апигенин; *Brassicaceae*; коричная кислота; крамбе абиссинская; *Crambe abyssinica Hochst.*; лутеолин-7-гликозид; спектрофотометрический метод; стандартизация; сумма флавоноидов; тонкослойная хроматография, хлорогеновая кислота.

Крамбе абиссинская (*Crambe abyssinica Hochst.*) или горчица абиссинская – перспективное растение из рода *Crambe*, семейства капустные (*Brassicaceae*), широко культивируемое в условиях умеренной климатической зоны Республики Башкортостан. Растения, относящиеся к семейству *Brassicaceae*, ценятся содержанием серосодержащих соединений хемопреventоров – глюкозинолатов, которые под действием фермента миросиназы разлагаются до глюкозы и активных метаболитов: изотиоционата, индол-3-карбинола, N-метоксииндол-3-карбинола, нитрила и др. ^{1–3}. Доказано, что органические соединения – изотиоционаты обладают такими ценными для здоровья человека эффектами, как: противораковым, про-

The article presents studies on the qualitative composition of flavonoids and phenolic carboxylic acids by TLC method. Spectral characteristics of alcoholic extracts of *C. abyssinica* herb were determined, extraction conditions and optimal parameters for quantitative determination of flavonoids in *C. abyssinica* herb by spectrophotometric method were selected. Based on these studies, a method for quantifying the amount of flavonoids in the herb *Crambe abyssinica Hochst.* has been developed. in terms of luteolin-7-glycoside at an analytical wavelength of 398 ± 2 nm. The average flavonoid content ranged from 0.83 to 0.87%. It is recommended to include a numerical indicator in the draft pharmacopoeia article: the content of flavonoids is at least 0.8%.

Keywords: apigenin; *Brassicaceae*; *Crambe abyssinica Hochst.*; chlorogenic acid; cinnamic acid; luteolin-7-glycoside; spectrophotometric method; standardization; sum of flavonoids; thin-layer chromatography.

тивогрибковым, противовоспалительным и антиоксидантным действиями ^{4–8}. В аптечном ассортименте можно встретить негормональные комплексы индол-3-карбинола, индол-брокколи и продуктов его распада (например, 3,3-дииндолметана), способствующие поддержанию женского здоровья, останавливающие пролиферацию перерожденных клеток толстой кишки, снижению риска развития новообразований и нарушений функций репродуктивной системы, улучшению метаболизма эстрогенов и поддержанию в норме их баланса и др. ^{7,8}.

Известно, что на фармакологическую активность лекарственных растений существенно влияют и другие биологические компоненты, в частности, флавоноиды, которые детерминируют проти-

Дата поступления 06.02.24

вовоспалительные, адаптогенные, антимикробные, гипогликемические, отхаркивающие, противовоспалительные и др. действия^{9–12}.

Целью нашего исследования явилась разработка методов стандартизации травы *Crambe abyssinica* Hochst.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования служила трава, культивируемая на территории Уфимского района Республики Башкортостан, заготовленная в различные периоды вегетации в 2023 г. Заготовленное сырье было высушено воздушно-теневым способом и хранилось в тканевых мешках без попадания прямых солнечных лучей при оптимальной температуре и влажности¹³.

Для ТСХ использовали хроматографические пластинки марки Sorbfil ПТСХ-АФ-А 100×150 мм (Россия). Подвижными фазами (ПФ) явились смеси растворителей: №1 (этилацетат–муравьиная кислота–вода (8:1:1)), №2 (этилацетат–леяная уксусная кислота–вода (5:1:1)), №3 (этилацетат–муравьиная кислота–вода (10:1:1)). Для идентификации веществ использовали стандартные образцы (СО) лютеолина-7-глюкозида (CAS: 5373-11-5, производитель *Sigma-Aldrich*), СО апигенина (CAS: 520-36-5, производитель *Angene International*), СО рутина (CAS: 153-18-4, производитель *Biochem*), СО хлорогеновой кислоты (CAS: 327-97-9, производитель *Pharmaffiutes*) и СО коричной кислоты (CAS: 140-10-3, *Sisco Research Laboratories*). Для проявления зон адсорбции хроматограмму обрабатывали алюминия хлорида раствором 3% в спирте 95% (для веществ флавоноидной природы) и парами аммиака (для фенолкарбоновых кислот). Полученные результаты хроматографического анализа рассматривали в видимом и УФ-свете при длинах волн 254 и 365 нм до и после окрашивания обнаруживающими реагентами.

Спектральный анализ водно-спиртовых извлечений на 70%-ном этиловом спирте травы *C. abyssinica* проводили в интервале от 250 до 450 нм на спектрофотометре марки *Shimadzu UV-1800*.

Для количественного анализа суммы флавоноидов использовали спектрофотометрический метод, основанный на реакции комплексообразования флавоноидов с алюминия хлорида раствором 5% в спирте 95% и измерения оптической плотности полученных комплексов. Прототипом количественного анализа флавоноидов явилась методика количественного определения в *Achillea millefolium* траве в пересчете на лютеолин¹.

Для определения условий максимального извлечения флавоноидов из сырья были исследова-

ны следующие факторы: подходящий экстрагент – спирт этиловый различной концентрации (40%; 70% и 95%), соотношение сырья и экстрагента (1:10; 1:30; 1:40 и 1:100), степень измельчения сырья (0.25 мм; 0.5 мм; 1.0 мм; 2.0 мм и 3.0 мм), время экстракции (45 мин; 60 мин; 90 мин; 120 мин и 150 мин) и кратность экстракции (1-кратная; 2-кратная; 3-кратная); выбор концентрации растворителя комплексообразователя – 40%-, 70%- и 95%-ный спирт этиловый; подбор концентрации комплексообразователя – 2%; 3%; 5% и 7%-ный раствор хлорида алюминия. Также были исследованы условия образования комплексов флавоноидов раствором хлорида с алюминия в спирте: выбор объема комплексообразователя (1 мл; 2 мл; 3 мл; 4 мл; 5 мл и 7 мл) и времени комплексообразования (с 10 мин до 160 мин). Для подбора условий использовали по 5 серий анализа, каждая из не менее 5 повторностей.

Полученные результаты подвергали статистической обработке в соответствии с¹³ (табл. 1).

Результаты и их обсуждение

Из результатов хроматографического анализа травы *C. abyssinica* можно заключить, что наилучшее разделение веществ происходит при использовании водно-спиртовых извлечений на 70%-ном этиловом спирте в системе растворителей №1. На хроматографических пластинках (*Sorbfil* ПТСХ-АФ-А) после окрашивания обнаруживаются около 6-7 зон адсорбции в УФ-свете при 365 нм, из которых по хроматографическому поведению зоны с $R_f \sim 0.67$; $R_f \sim 0.79$ относятся к веществам флавоноидной природы. Зона адсорбции с $R_f \sim 0.67$ идентифицирована как лютеолин-7-глюкозид (желто-зеленая окраска пятна), с $R_f \sim 0.79$ – апигенин (желтая окраска пятна); разделенные вещества с $R_f \sim 0.13$; $R_f \sim 0.19$; $R_f \sim 0.43$ и $R_f \sim 0.88$ не были идентифицированы. Также в системе №1 были разделены фенолкарбоновые кислоты. В УФ свете при 365 нм зоны адсорбции с $R_f \sim 0.75$ (бурая окраска пятна) и $R_f \sim 0.56$ (сине-зеленая окраска пятна) были идентифицированы как хлорогеновая и коричная кислоты соответственно (после проявления обнаруживающим реактивом – парами аммиака) (рис. 1).

Спектральный анализ водно-спиртовых извлечений травы *Crambe abyssinica* на 70%-ном этиловом спирте с 5%-ным раствором хлорида алюминия в 95%-ном спирте выявил следующие оптические характеристики: максимумы поглощения при 278 ± 2 нм, 294 ± 2 нм, 398 ± 2 нм. Также оказалось, что спектр исследуемого раствора совпадает со спектром раствора СО лютеолин-7-гликозида с добавлением комплексообразователя (рис. 2).

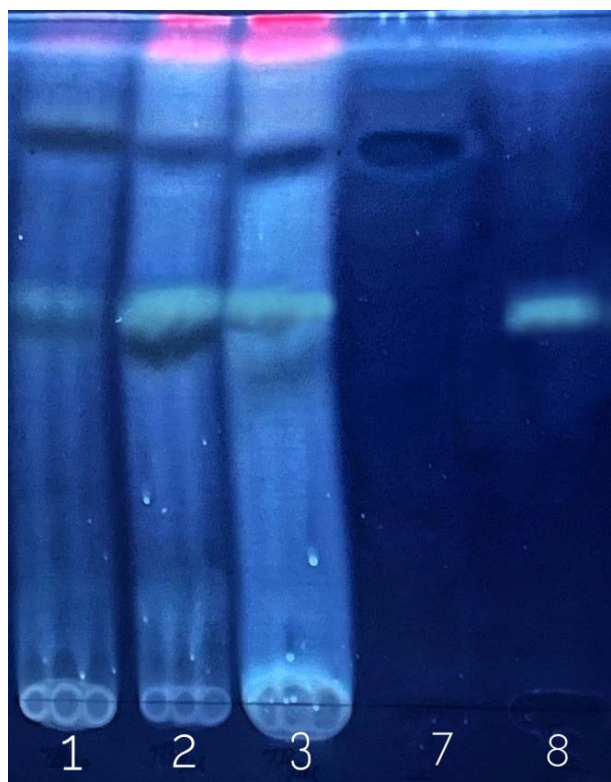
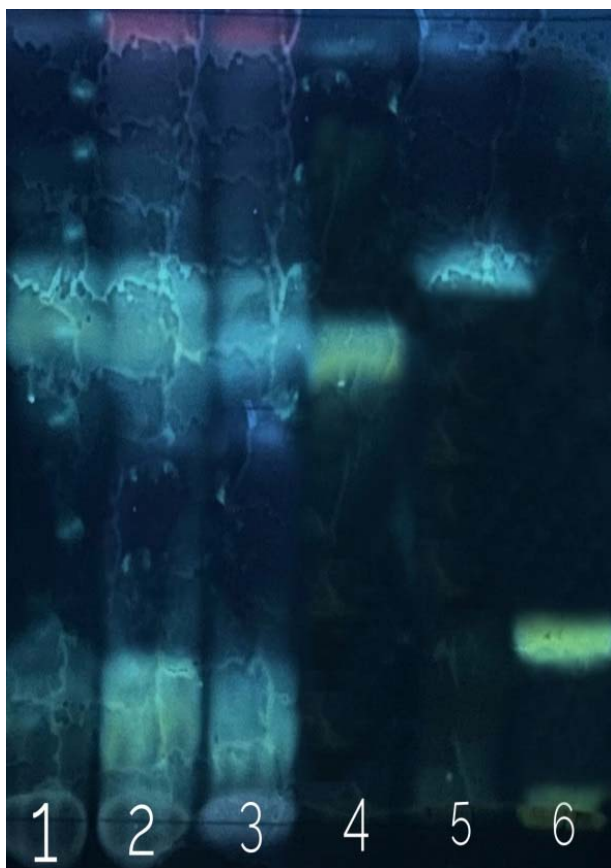


Рис. 1. Хроматограммы спиртовых извлечений травы *C. abyssinica* в УФ-свете: 1 – трава, собранная в период плодоношения; 2 – трава, собранная во время цветения; 3 – трава, собранная до цветения; 4 – раствор СО лютеолин-7-глюкозида; 5 – раствор СО апигенина; 6 – раствор СО рутина; 7 – раствор СО хлорогеновой кислоты; 8 – раствор СО коричной кислоты

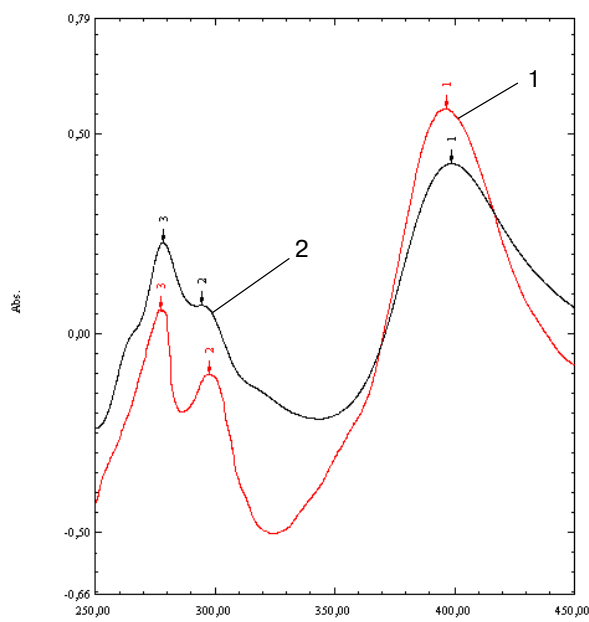


Рис. 2. Спектры поглощения водно-спиртового извлечения травы *C. abyssinica* (1) и раствора СО лютеолин-7-глюкозида (2) с комплексообразующей добавкой

Полученные результаты позволяют проводить спектрофотометрическое определение суммы флавоноидов в траве *C. abyssinica* в пересчете на лютеолин-7-глюкозид при аналитической длине волны 398 ± 2 нм.

Результаты подбора условий извлечения флавоноидов из сырья и условий проведения реакции с комплексообразователем при разработке методики количественного определения суммы флавоноидов в траве *C. abyssinica* представлены в табл. 1 и на рис. 3.

Из результатов проведенного анализа следует, что максимальный выход суммы флавоноидов в пересчете на лютеолин-7-глюкозид в траве крамбе абиссинской наблюдается в водно-спиртовых извлечениях на 70%-ном этиловом спирте, при соотношении сырья с размером частиц 0.5 мм и экстрагента, равном 1:10, однократном нагревании сырья на водяной бане в течение 120 мин.

Также были подобраны оптимальные параметры комплексообразования. Наилучшие результаты получены при использовании 2 мл 5%-ного раствора хлорида алюминия в 95%-ном этиловом спирте через 105 мин, после чего комплекс оставался стабильным еще 45 мин.

Было исследовано влияние подкисления опытных растворов и растворов сравнения на результаты анализов. Оказалось, что оптическая плотность растворов без подкисления при 398 нм выше, чем в растворах с подкислением ($p < 0.5$). При подкислении растворов происходил сдвиг максимума на 2–3 нм. Растворы СО (лютеолин-7-глюкозид) также показывали повышенные

Таблица 1

Результаты количественного содержания флавоноидов в траве *Crambe abyssinica*

Факторы экстракции и условия реакции комплексообразования флавоноидов									Содержание суммы флавоноидов, %
Вид экстрагента (конц-я этанола, %)	Соотноше- ние «сырье- экстрагент»	Степень измель- ченности, мм	Время экстрак- ции, мин	Крат- ность экс- тракции	Конц-я рас- творителя комплексооб- разователя, %	Конц-я комплекс- образова- теля, %	Объем комплекс- образова- теля, мл	Время комплекс- образования, мин	
40	1:10	0.5	90	1	95	2	3	40	0.50±0.04
70									0.57±0.03
95									0.47±0.03
Соотношение «сырье-экстрагент»									
70	1:5	0.5	90	1	95	2	3	40	0.26±0.03
	1:10								0.59±0.03
	1:50								0.55±0.03
	1:100								0.49±0.02
Степень измельченности, мм									
70	1:10	0.25	90	1	95	2	3	40	0.50±0.03
		0.5							0.57±0.04
		1.0							0.51±0.02
		2.0							0.47±0.02
		3.0							0.42±0.02
Время экстракции, мин									
70	1:10	0.5	45	1	95	2	3	40	0.47±0.02
			60						0.48±0.03
			90						0.59±0.02
			120						0.72±0.03
			150						0.43±0.03
Кратность экстракции									
70	1:10	0.5	120	1	95	2	3	40	0.72±0.03
				2					0.37±0.02
				3					0.18±0.03
Концентрация растворителя комплексообразователя, %									
70	1:10	0.5	120	1	70	2	3	40	0.49±0.04
					95				0.72±0.02
Концентрация комплексообразователя, %									
70	1:10	0.5	120	1	95	2	3	40	0.72±0.02
						3			0.73±0.04
						5			0.79±0.03
						7			0.55±0.03
Объем комплексообразователя, мл									
70	1:10	0.5	120	1	95	1	40	0.70±0.02	
						2		0.83±0.03	
						3		0.79±0.03	
						5		0.74±0.02	
						7		0.71±0.03	

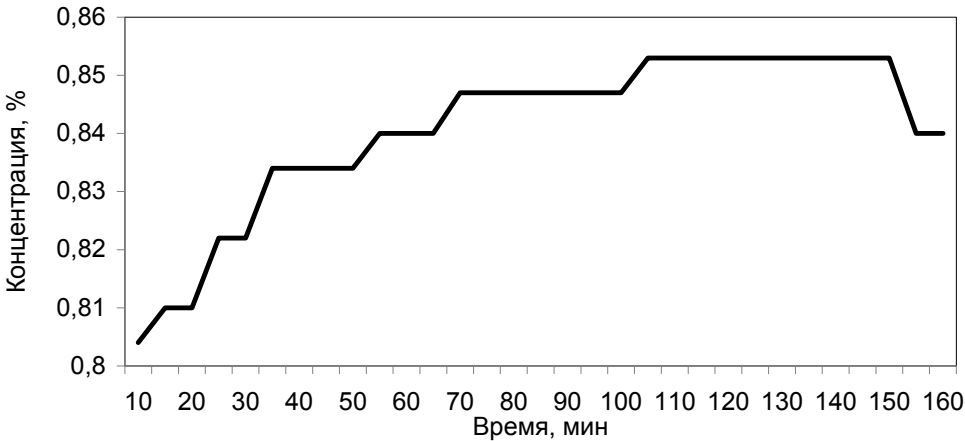


Рис. 3. Зависимость концентрации флавоноидов в извлечениях *C. abyssinica* от времени реакции с 5%-ным раствором хлорида алюминия

результаты оптической плотности в варианте опытов без подкисления растворов (рис. 4). Поэтому при разработке методики количественного определения флавоноидов в траве *C. abyssinica* было принято решение не использовать подкисленные растворы¹⁴.

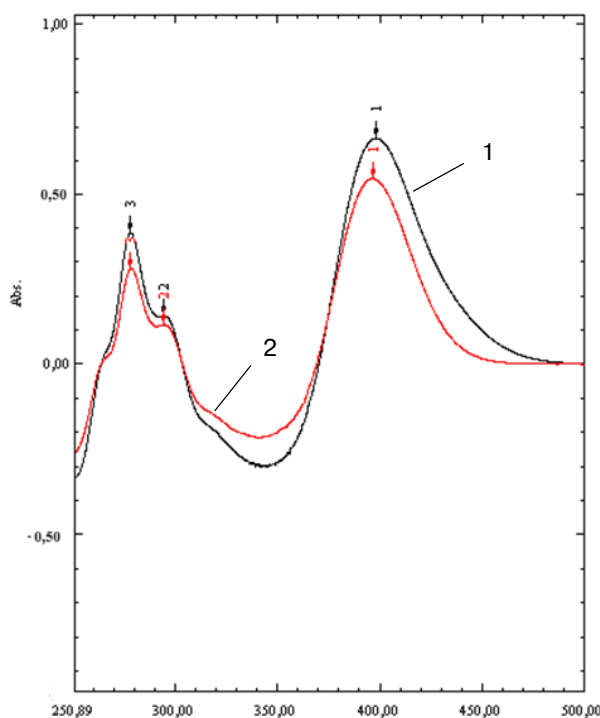


Рис. 4. Спектры поглощения растворов СО лютеолин-7-глюкозида с комплексообразующей добавкой: 1 – без подкисления; 2 – с подкислением

Методика количественного определения флавоноидов

Аналитическую пробу сырья травы *C. abyssinica* 5.0 г (точная навеска), измельченного и просеянного через сито с размером частиц 0.5 мм, помещали в колбу со шлифом вместимостью 100 мл, добавляли 50 мл 70%-ного этилового спирта. Колбу присоединяли к обратному холодильнику и выдерживали на кипящей водяной бане в течение 120 мин, после чего охлаждали до комнатной температуры. Спиртовое извлечение фильтровали через бумажный фильтр, предварительно смоченный тем же растворителем, отбрасывая первые 10 мл фильтрата (раствор А).

В мерную колбу объемом 50 мл помещали 2 мл раствора А, прибавляли 2 мл 5%-ного спиртового раствора хлорида алюминия, доводили объем раствора до метки 95%-ным этиловым спиртом и перемешивали (раствор Б).

Через 105 мин измеряли оптическую плотность раствора на спектрофотометре при длине волны 398 ± 2 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм относительно раствора сравнения.

В качестве раствора сравнения использовали раствор, состоящий из 2 мл раствора А, доведенного 95%-ным этиловым спиртом до метки в мерной колбе объемом 50 мл.

Содержание суммы флавоноидов (X) в пересчете на лютеолин-7-глюкозид в % рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{A_1 \cdot a_0 \cdot 50 \cdot 50 \cdot 1 \cdot 100 \cdot 100}{A_0 \cdot 100 \cdot a_1 \cdot 2 \cdot 10 \cdot (100 - W)},$$

где A_1 – оптическая плотность испытуемого раствора;
 A_0 – оптическая плотность раствора СО лютеолин-7-глюкозида;

a_1 – масса сырья, г;

a_0 – масса СО лютеолина-7-глюкозид;

W – потеря в массе при высушивании сырья, %.

Приготовление растворов

Раствор СО лютеолин-7-глюкозида. 0.001 г (точная навеска) растворяли в 100 мл 70%-ного этилового спирта нагревали на водяной бане до полного растворения (раствор А СО лютеолин-7-глюкозид).

1.0 мл раствора А помещали в мерную колбу объемом 10 мл, доводили 95%-ным этиловым спиртом до метки и перемешивали (раствор Б СО лютеолина-7-глюкозид).

Срок годности растворов не более 30 дней при соблюдении условий хранения (прохладное, защищенное от света место).

1.0 мл раствора А СО лютеолин-7-глюкозида помещали в мерную колбу объемом 10 мл, прибавляли 2 мл раствора 5%-ного хлорида алюминия, доводили объем раствора 95%-ным этиловым спиртом до метки и перемешивали (раствор Б СО лютеолин-7-глюкозида).

Из результатов проведенных исследований следует, что сумма флавоноидов в пересчете на лютеолин-7-глюкозид в траве *C. abyssinica* составляет в среднем 0.85% (табл. 2).

Таблица 2

Результаты содержания флавоноидов в траве *Crambe abyssinica* в пересчете на лютеолин-7-глюкозид

№ серии	Среднее содержание, %	Метрологические характеристики
1	0.87	$f = 5$; $S_y = 0.0120$; $\varepsilon_{\alpha} = 0.03$; $\varepsilon_{отн} = 3.58$
2	0.85	$f = 55$; $S_y = 0.0071$; $\varepsilon_{\alpha} = 0.02$; $\varepsilon_{отн} = 2.31$
3	0.83	$f = 5$; $S_y = 0.0087$; $\varepsilon_{\alpha} = 0.02$; $\varepsilon_{отн} = 2.71$

Примечание: f – число степеней свободы; S_y – стандартное отклонение среднего результата; ε_{α} и $\varepsilon_{отн}$ – относительные ошибки соответственно результата отдельного определения и среднего результата

Также было определено влияние фазы вегетации (до цветения, во время цветения и во время плодоношения) травы на накопление флавоноидов (табл. 3).

Таблица 3

Влияние фазы вегетации на содержание флавоноидов в траве *C. abyssinica*

№	Лекарственное растительное сырье	Содержание флавоноидов, %	Метрологические характеристики
1	Трава (до цветения)	0.85	$f = 5$; $S_y = 0.0071$; $\varepsilon_{\alpha} = 0.02$; $\varepsilon_{отн} = 2.31$
2	Трава (во время цветения)	0.79	$f = 5$; $S_y = 0.0125$; $\varepsilon_{\alpha} = 0.02$; $\varepsilon_{отн} = 4.22$
3	Трава (плодоношение)	0.75	$f = 5$; $S_y = 0.0152$; $\varepsilon_{\alpha} = 0.04$; $\varepsilon_{отн} = 5.23$

Из приведенных данных следует, что максимальное накопление флавоноидов наблюдается в траве, собранной до цветения; тогда как в траве во время цветения и во время плодоношения содержание флавоноидов приблизительно одинаковы.

Литература

1. Государственная фармакопея Российской Федерации XIV. Т.IV. – М.: Научный центр экспертизы медицинского применения, 2018. – С.6508–6514.
2. Blazevic I., Montaut S., Burcul F., Olsen CE., Burow M., Rollin P., Agerbirk N. Glucosinolate structural diversity, identification, chemical synthesis and metabolism in plants // *Phytochemistry*.– 2020– V.169. – Art.112100.
3. Орлова С.В., Никитина Е.А., Балашова Н.В., Водолазская А.Н., Прокопенко Е.В. Глюкозинолаты как потенциальные факторы защиты репродуктивной системы женщины // *Медицинский алфавит*.– 2022. – №24. – С.38-43.
4. Bravi E., Falcinelli B., Mallia G., Marconi O., Royo-Esnal A., Benincasa P. Effect of Sprouting on the Phenolic Compounds, Glucosinolates, and Antioxidant Activity of Five *Camelina sativa* (L.) Crantz Cultivars // *Antioxidants* (Basel).– 2023. – V.12, №8. – Art.1495.
5. Szucs Z., Plaszkó T., Bodor E., Csoma H., Acs-Szabo L., Kiss-Szikszai A., Vasas G., Gonda S. The antifungal activity of nitriles derived from glucosinolate and their synergistic activity with glucosinolate derivatives isothiocyanates *Distinguishes various taxa* of cabbage endophytes and soil fungi // *Plants* (Basel).– 2023. – V.12, №14. – Art.2741.
6. Kim J.S., Han S., Kim H., Won S.Y., Park H.W., Choi H., Choi M., Lee M.Y., Ha I.J., Lee S.G. Anticancer Effects of High Glucosinolate Synthesis Lines of Brassica rapa on Colorectal Cancer Cells // *Antioxidants* (Basel).– 2022. – V.14, №11(12). – Art.2463.
7. Degner S.C., Papoutsis A.J., Selmin O., Romagnolo D.F. Targeting of aryl hydrocarbon receptor-mediated activation of cyclooxygenase-2 expression by the indole-3-carbinol metabolite 3,3'-diindolylmethane in breast cancer cells // *J. Nutr.*– 2009. – V.139, №1. – Pp.26-32.
8. Сметник А.А., Сметник В.П., Киселев В.И. Опыт применения индол-3-карбинола в лечении заболеваний молочной железы и профилактике рака молочной железы // *Акушерство и гинекология*.– 2017. – Т.2. – С.106-112.

References

1. *Gosudarstvennaya farmakopeya Rossiyskoj Federatsii XIV. T.IV* [State Pharmacopoeia of the Russian Federation XIV. Vol.IV]. Moscow, Nauchnyj centr ekspertizy meditsinskogo primeneniya Publ., 2018, pp. 6508-6514.
2. Blazevic I., Montaut S., Burcul F., Olsen CE., Burow M., Rollin P., Agerbirk N. [Glucosinolate structural diversity, identification, chemical synthesis and metabolism in plants]. *Phytochemistry*, 2020, vol.169, art.112100.
3. Orlova S.V., Nikitina E.A., Balashova N.V., Vodolazskaya A.N., Prokopenko E.V. *Glyukozinolaty kak potentsial'nyye faktory zashchity reproduktivnoy sistemy zhenshchiny* [Glucosinolates as potential factors for protecting the female reproductive system]. *Meditsinskiy alfavit* [Medical alphabet], 2022, no.24, pp.38-43.
4. Bravi E., Falcinelli B., Mallia G., Marconi O., Royo-Esnal A., Benincasa P. [Effect of Sprouting on the Phenolic Compounds, Glucosinolates, and Antioxidant Activity of Five *Camelina sativa* (L.) Crantz Cultivars]. *Antioxidants (Basel)*, 2023, vol.12, no.8, art.1495.
5. Szucs Z., Plaszkó T., Bodor E., Csoma H., Acs-Szabo L., Kiss-Szikszai A., Vasas G., Gonda S. [The antifungal activity of nitriles derived from glucosinolate and their synergistic activity with glucosinolate derivatives isothiocyanates *Distinguishes various taxa* of cabbage endophytes and soil fungi]. *Plants (Basel)*, 2023, vol.12, no.14, art.2741.
6. Kim J.S., Han S., Kim H., Won S.Y., Park H.W., Choi H., Choi M., Lee M.Y., Ha I.J., Lee S.G. [Anticancer Effects of High Glucosinolate Synthesis Lines of Brassica rapa on Colorectal Cancer Cells]. *Antioxidants (Basel)*, 2022, vol.14, no.11(12), art.2463.
7. Degner S.C., Papoutsis A.J., Selmin O., Romagnolo D.F. [Targeting of aryl hydrocarbon receptor-mediated activation of cyclooxygenase-2 expression by the indole-3-carbinol metabolite 3,3'-diindolylmethane in breast cancer cells]. *J. Nutr.*, 2009, vol.139, no.1, pp.26-32.
8. Smetnik A.A., Smetnik V.P., Kiselev V.I. *Opyt primeneniya indol-3- karbinola v lechenii zabolevanij molochnoj zhelezy i profilaktike raka molochnoj zhelezy* [Experience with the use of indole-3-carbinol in the treatment of breast diseases and the prevention of

9. Badshah S.L., Faisal S., Muhammad A., Poulson B.G., Emwas A.H., Jaremko M. Antiviral activities of flavonoids // *Biomed Pharmacother.*– 2021.– V.140.– Art.111596.
10. Cushnie T.P., Lamb J. Antimicrobial activity of flavonoids // *Int. J. Antimicrob Agents.*– 2005.– V.26, №5.– Pp.343-356.
11. Serafini M., Peluso I., Raguzzini A. Flavonoids as anti-inflammatory agents // *Proc. Nutr. Soc.*– 2010.– V.69, №3.– Pp.273-278.
12. Галияхметова Э.Х., Низамова А.А., Кудашкина Н.В., Хасанова С.Р., Андреева П.А., Галияхметова Р.Р., Хакимова Э.Р. Разработка методики количественного определения флавоноидов в траве *Gynostemma pentaphyllum* // *Медицинский вестник Башкортостана.*– 2022.– Т.17, №4 (100).– С.35-39.
13. Государственная фармакопея Российской Федерации XV.– М.: Научный центр экспертизы медицинского применения, 2023.
14. Гусакова В. А., Андреева П.А., Хасанова С.Р. и др. Изучение различных условий количественного определения на содержание флавоноидов на примере плодов боярышника мягковатого // *Вестник Башкирского государственного медицинского университета.*– 2019.– №1.– С.57-61.
9. Badshah S.L., Faisal S., Muhammad A., Poulson B.G., Emwas A.H., Jaremko M. [Antiviral activities of flavonoids]. *Biomed Pharmacother*, 2021, vol.140, art.111596.
10. Cushnie T.P., Lamb J. [Antimicrobial activity of flavonoids]. *Int. J. Antimicrob Agents*, 2005, vol.26, no.5, pp.343-356.
11. Serafini M., Peluso I., Raguzzini A. [Flavonoids as anti-inflammatory agents]. *Proc. Nutr. Soc.*, 2010, vol.69, no.3, pp.273-278.
12. Galiakhmetova E.Kh., 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 the quantitative determination of flavonoids in the herb *Gynostemma pentaphyllum*]. *Meditinskiy vestnik Bashkortostana* [Medical Bulletin of Bashkortostan], 2022, vol.17, no.4(100), pp.35-39.
13. *Gosudarstvennaya farmakopeya Rossiyskoj Federatsii XV* [State Pharmacopoeia of the Russian Federation XV]. Moscow, Nauchnyj tsentr ekspertizy meditsinskogo primeneniya Publ., 2023.
14. Gusakova V. A., Andreeva P.A., Khasanova S.R. i dr. *Izuchenie razlichnykh usloviy kolichestvennogo opredeleniya na sodержanie flavonoidov na primere plodov boyaryshnika myagkovatogo* [Study of various conditions for quantitative determination of flavonoid content using the example of soft hawthorn fruits]. *Vestnik Bashkirskogo gosudarstvennogo medicinskogo universiteta* [Bulletin of the Bashkir State Medical University], 2019, no.1, pp.57-61.