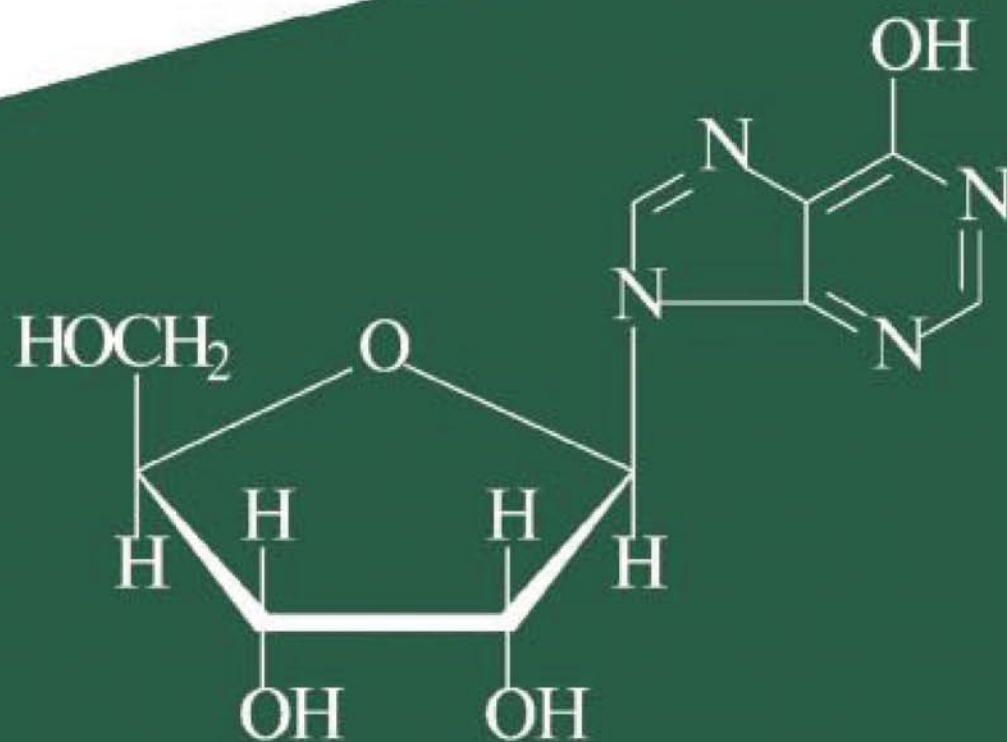




ISSN 0869-8406

БАШКИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ



Том 28 №3 2021

БАШКИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Основан в 1993 г.

Выходит 4 раза в год

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

ИЗДАТЕЛЬ: ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

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

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

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

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

РЕДКОллеГИЯ

НАТАЛИНИ Бенедетто – профессор Университета Перуджа, Италия

ИЛИШ Иштван – руководитель института фармацевтического анализа Университета Сегед, Венгрия

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ХАЛИУМИН 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**.

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

Журнал распространяется по подписке.

Подписной индекс: Объединенный каталог «Пресса России» **41909**. Свободная цена.

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

Журнал включен в «Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук» в соответствии с распоряжением Минобрнауки России от 28 декабря 2018 г. № 90-р по следующим специальностям и отраслям науки:

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

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

Сайт журнала: **www.bcj.rusoll.net**.

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

Адрес редакции: 450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; каб. 536а; e-mail: reaktiv2003@mail.ru.

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

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

Подписано в печать 30.09.2021. Формат 60х84¹/8. Усл. печ. л. 12,9. Тираж 500 экз. Заказ №175.

Содержание

Contents

- | | | |
|--|----|--|
| Семен Соломонович Злотский.
К 75-летию со дня рождения | 5 | Professor S. S. Zlotskii.
To 75 th Anniversary of the Birth |
| Гасанов А. Г., Аюбов И. Г., Гурбанова Ф. С.
Полимеры на основе норборнена:
синтез, свойства и области применения | 7 | Gasanov A. G., Ayyubov I. H., Qurbanova F. S.
Polymers Based on Norbornene:
Synthesis, Properties and Application Fields |
| Файзуллина Л. Х., Канчурина М. М.,
Бадикова А. Д., Валеев Ф. А.
Синтез нового аналога иридоидов типа <i>Da</i> на основе
циклопентааннелированного аддукта левоглюкозенона | 17 | Faizullina L. Kh., Kanchurina M. M.,
Badikova A. D., Valeev F. A.
Synthesis of a New Analog of Iridoids of Type <i>Da</i>
on Based a Cyclopentaannelated Levoglucosenone Adduct |
| Хасанова Л. С., Егоров В. А., Гималова Ф. А.
Синтез этил 4-гидроксипент-2-иноата | 23 | Khasanova L. S., Egorov V. A., Gimalova F. A.
Synthesis of 4-Hydroxypent-2-Inoate |
| Габдуллин А. М., Кадикова Р. Н., Рамазанов И. Р.
Селективный синтез азотсодержащих
(<i>E</i>)-хлорвинилсульфидов реакцией хлортиолирования
2-алкиниламинов с помощью метансульфонилхлорида
под действием хлорида ниобия(V) и металлического магния | 27 | Gabdullin A.M., Kadikova R.N., Ramazanov I.R.
Selective Synthesis of Nitrogen-Containing
(<i>E</i>)-Chlorovinyl Sulfides by Chlorothiollation of 2-Alkynyl Amines
with Methanesulfonyl Chloride Under the Action of Niobium(V)
Chloride and Metallic Magnesium |
| Хуснитдинов Р. Н., Хурсан С. Л., Латыпова Л. Р.,
Салихов Ш. М., Гатауллин Р. Р., Султанов Р. М., Озден И. В.
Прогноз и синтез соединений в ряду
2-метил-2-этил-2,3-дигидро-1H-индола
с выраженной антикоррозийной активностью | 33 | Khusnitdinov R. N., Khursan S. L., Latypova L. R.,
Salikhov Sh. M., Gataullin G. G., Sultanov R. M., Ozden I. V.
Prognosis of Synthesis of the Compounds Based
on 2-Methyl-2-Ethyl-2,3-Dihydro-1H-Indole
with the Expressed Anticorrosive Activity |
| Зосим Т. П., Садыкова Ф. Т., Самба М. Д., Рамазанов И. Р.
Циклопропанирование замещенных алиламинов
с помощью системы реагентов $\text{Et}_2\text{Zn}-\text{CH}_2\text{I}_2-\text{AlCl}_3$ | 37 | Zosim T. P., Sadykova F. T., Samba M. D., Ramazanov I. R.
The Cyclopropanation of Substituted Allylamines
with $\text{Et}_2\text{Zn}-\text{CH}_2\text{I}_2-\text{AlCl}_3$ Reagent System |
| Митягина А. В., Петухова Н. И.,
Прищепов Ф. А., Зорин В. В.
Энантиоселективное восстановление 5-гексен-2-она
в <i>S</i> -5-гексен-2-ол с помощью метилотрофных дрожжей
в присутствии изопропанола | 41 | Mityagina A. V., Petukhova N. I.,
Prishchepov F. A., Zorin V. V.
Enantioselective Reduction of 5-Hexen-2-One
to (<i>S</i>)-5-Hexen-2-Ol by Methylotrophic Yeasts
in Presence of Isopropanol |
| Абдуллаева Н. М., Мамедов С. Э.
Алкилирование толуола изопропанолом на цеолите
типа ZSM-5, модифицированном магнием и фосфором | 47 | Abdullaeva N. M., Mamedov S. E.
Toluene Alkylation with Isopropanol on Zeolite Type ZSM-5
Modified with Magnesium and Phosphorus |
| Керимли Ф. Ш.
Влияние модифицирования на каталитические свойства
цеолита H ₂ TeVN в процессе изомеризации
смеси ароматических углеводородов C ₈ | 53 | Kerimli F. Sh.
Influence of Modification on Catalytic Properties
of H ₂ TeVN Zeolite During Isomerization
of a Mixture of Aromatic Hydrocarbons C ₈ |
| Бояр С. В., Копытов М. А.
Структурно-групповые характеристики
смолов и асфальтенов, выделенных из продуктов термоллиза
смеси нефтяного остатка и подсолнечного масла | 58 | Boyar S. V., Kopytov M. A.
Structural-Group Characteristics
of Resins and Asphaltenes Isolated from the Products
of Thermolysis of a Mixture of Oil Residue and Sunflower Oil |
| Сахибгареев С. Р., Бадикова А. Д., Цадкин М. А.,
Осипенко Е. В., Бурханова В. В.,
Абдрахманов Б. А., Гумерова Э. Ф.
Каталитическая переработка диенового углеводорода
в среде расплавленного катализатора | 65 | Sakhibgareev S. R., Badikova A. D., Tsadkin M. A.,
Osipenko E. V., Burkhanova V. V.,
Abdrakhmanov B. A., Gumerova E. F.
Catalytic Processing of Diene Hydrocarbon
in a Melted Catalyst Medium |

BASHKIRSKII KHIMICHESKII ZHURNAL

2021. Volume 28. No.3

Содержание

Contents

- | | | |
|--|-----------|--|
| Ермаков В. Е., Третьякова А. В., Комарова Е. В.,
Никитина А. П., Трапезникова Е. Ф.
Получение нафталинового концентрата
из тяжелой смолы пиролиза | 70 | Ermakov V. E., Tretiakova A. V., Komarova E. V.,
Nikitina A. P., Trapeznikova E. F.
Obtaining Naphthalene Concentrate
from Heavy Steam Cracking Tar |
| Пиргулиева М. С., Гулиев А. М.
Синтез полиамидов из дихлорангидридов
дикарбоновых кислот, полученных на основе канифоли | 76 | Pirgulyeva M. S., Gulyev A. M.
Synthesis of Polyamides from Dichloroanhydrides
of Dicarboxylic Acids Obtained on the Basis of Rosin |
| Засовская М. А., Яшин Л. В., Галдина М. В.
Термодинамические параметры процессов
взаимодействия газовых выбросов с парами воды
на нефтяных месторождениях | 81 | Zasovskaya M. A., Yashin L. V., Galdina M. V.
Thermodynamic Parameters of the Processes
of Interaction of Gas Emissions with Water Vapor
in Oil Fields |
| Чикишева Г. Е., Земченкова Г. К., Мрясова Л. М.
Изучение совместной фунгицидной активности
карбендазима и мочевины | 86 | Chikisheva G. E., Zemchenkova G. K., Mryasova L. M.
Study of Joint Fungicidal Activity
of Carbendazime and Urea |
| Антропов А. П., Рагуткин А. В., Лебедева М. В.,
Зайцев Н. К., Яштулов Н. А.
Разработка мембранно-электродных блоков
для энергоэффективных автономных источников энергии | 90 | Antropov A. P., Ragutkin A. V., Lebedeva M. V.,
Zaitsev N. K., Yashtulov N. A.
Development of Membrane-Electrode Blocks
for Energy Efficient Autonomous Energy Sources |
| Карабаев С. О., Гайнуллина И. П., Локшина И. М.,
Джунушалиева А. К., Луговская С. В., Киреева Д. Р.
Поверхностные и сольватационные избытки ионов
тяжелых металлов из водных растворов
на диспергированной гуминовой кислоте,
выделенной из бурого угля | 97 | Karabaev S. O., Gainullina I. P., Lokshina I. M.,
Dzhunushalieva A. K., Lugovskaya S. V., Kireeva D. R.
Surface and Solvation Excesses of Heavy Metal
Ions from Aqueous Solutions on Dispersed Humic
Acid Extracted from Brown Coal |

Профессор Семен Соломонович Злотский

к 75-летию со дня рождения



Член-корреспондент Академии наук Республики Башкортостан, доктор химических наук, профессор Семен Соломонович Злотский родился 10 ноября 1946 г. в Одессе.

В 1968 г. с отличием окончил Уфимский нефтяной институт (ныне Уфимский государственный нефтяной технический университет — УГНТУ) по специальности «химик-технолог». В 1970 г. поступил в очную аспирантуру Российского государственного института нефти и газа им. И.М. Губкина (Москва) и в 1973 г. успешно защитил кандидатскую, а в 1977 г. — докторскую диссертацию.

С 1973 г. трудовая деятельность С.С. Злотского связана с кафедрой «Общая, аналитическая и прикладная химия» УГНТУ, где он прошел путь от заведующего научной лабораторией до заведующего кафедрой (с 2010 г.).

В 2009 г. С.С. Злотский был избран членом-корреспондентом Академии наук Респуб-

лики Башкортостан. Его научно-организационная деятельность также связана с работой в диссертационных советах по присуждению ученых степеней кандидата и доктора химических наук при УГНТУ и СамГТУ, в экспертном совете ВАК РФ. С 2018 г. он является главным редактором Башкирского химического журнала.

Область научных интересов С.С. Злотского связана с химией циклических ацеталей и их гетероаналогов. Изученные С.С. Злотским механизмы и особенности протекания реакций 1,3-дигетероциклоалканов позволили создать методы получения различных эфиров гликолей, галоидгидринов и др. соединений. Серия работ по синтезу и применению полифункциональных насыщенных гетероциклических соединений доказала перспективность их использования в качестве растворителей, пластификаторов, ингибиторов коррозии, стабилизаторов, добавок к полимерам и др. Большой

цикл научных работ С.С. Злотского посвящен химии карбоциклов, в частности, замещенных *gem*-дихлорциклопропанов.

За выдающиеся работы в области химии и химических технологий С.С. Злотский в 2012 г. удостоен премии им. Д.Ф. Варфоломеева.

С.С. Злотский ведет активную научно-исследовательскую деятельность. Он является автором более 700 научных публикаций, в том числе 50 монографий, более 200 патентов на изобретения. Под руководством профессора С.С. Злотского были защищены более 70 кандидатских и 5 докторских диссертаций. Еже-

годно он принимает участие в престижных научных форумах и конференциях международного уровня.

За выдающиеся научные и педагогические достижения С.С. Злотский удостоен почетных званий «Заслуженный изобретатель БАССР» (1989), «Заслуженный деятель науки Республики Башкортостан» (2009), «Почетный работник науки и техники Российской Федерации» (2015), стал победителем конкурса «Золотые имена высшей школы» (2018) и общенациональной премии «Профессор года-2020» в номинации «химические науки».

Коллеги и ученики профессора Злотского искренне поздравляют Семена Соломоновича с юбилеем и желают ему здоровья, семейного благополучия, новых творческих достижений!

А. Г. Гасанов (д.х.н., проф., зав. лаб.), И. Г. Аюбов (к.х.н., доц., в.н.с.), Ф. С. Гурбанова (м.н.с.)

ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ НОРБОРНЕНА: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Институт нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана, лаборатория «Циклоолефины»
AZ 1025, Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: ilgar.ayyubov@mail.ru

A. G. Gasanov, I. H. Ayyubov, F. S. Qurbanova

POLYMERS BASED ON NORBORNENE: SYNTHESIS, PROPERTIES AND APPLICATION FIELDS

Institute of Petrochemical Processes of National Academy of Sciences of Azerbaijan
30, Khodjaly av., AZ 1025 Baku city; e-mail: ilgar.ayyubov@mail.ru

Представлен обзор результатов научных исследований в области синтеза, изучения свойств и областей применения полимеров на основе норборнена и его разнофункциональных производных. Показано, что норборнен, будучи жестко конформационным бициклическим олефином, в молекуле которого имеется циклическое напряжение, является весьма реакционноспособным соединением и легко вступает в реакцию полимеризации по трем основным направлениям: метатезисная полимеризация с раскрытием цикла, виниловая (аддитивная) и катионная (радикальная) полимеризация. Протекание реакции полимеризации норборнена и его замещенных производных определяется условиями проведения процесса, природой субстратов, а также типом используемого катализатора.

Ключевые слова: аддитивная полимеризация; виниловая полимеризация; изомеризационная полимеризация; катализаторы Граббса; метатезисная полимеризация; мономеры норборнена; полинорборнены; полидисперсность; термостойкие и термореактивные полимеры.

Норборнен (бицикло[2.2.1]-гептен) представляет собой бициклический олефин, обладающий высоким циклическим конформационным напряжением, вследствие чего его двойная связь является весьма реакционноспособной. Норборнен находит широкое применение в различных областях, в частности, в синтезе фармакофорных соединений, специальных ароматизаторов, пестицидов и др. Наиболее важной областью его применения является использование бицикло[2.2.1]-гептена в реакци-

An overview of the results of scientific research in the field of synthesis, study of the properties and fields of application of polymers based on norbornene and its multifunctional derivatives is presented. It has been shown that norbornene, being a rigidly conformational bicyclic olefin with a cyclic stress in its molecule, is a highly reactive compound and easily enters into a polymerization reaction capable of proceeding in three main directions: metathesis polymerization with ring opening, vinyl (additive) and cationic (radical) polymerization. The course of the polymerization of norbornene and its substituted derivatives is determined by the process conditions, the nature of the substrates, and the type of catalyst used.

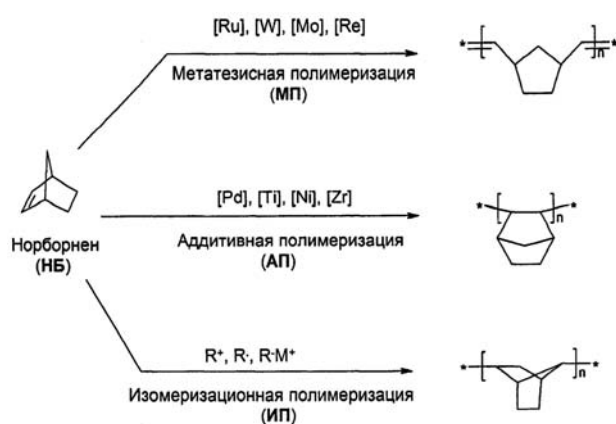
Key words: additive polymerization; vinyl polymerization; isomerization polymerization; Grubbs catalysts; metathesis polymerization; norbornene monomers; polynorbornene; polydispersity; heat-resistant and thermosetting polymers.

ях полимеризации для синтеза различных функционализированных полимеров и сополимеров.

Норборнен легко вступает в реакцию полимеризации, которая может протекать по трем основным направлениям:

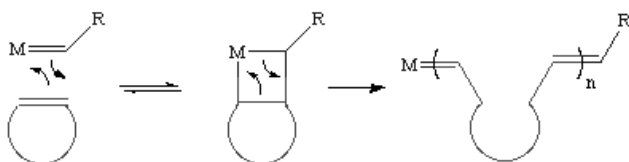
1. Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла (ROMP).
2. Виниловая (аддитивная) полимеризация.
3. Изомеризационная (катионная, радикальная) полимеризация.

Дата поступления 01.03.21

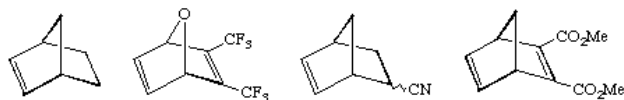


Протекание полимеризации по одному из указанных маршрутов определяется условиями ее проведения и типом используемого катализатора.

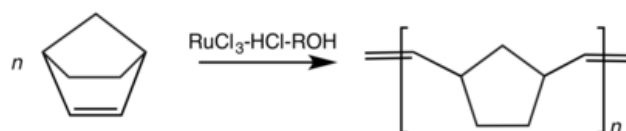
Одним из основных типов полимеризации норборнена и его производных является метатезисная полимеризация с раскрытием цикла. Механизм этой полимеризации можно представить следующей схемой:



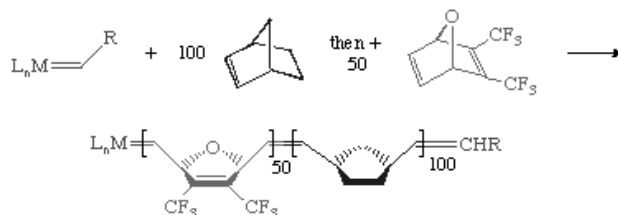
Как видно из схемы, механизм этой полимеризации соответствует механизму реакции метатезиса олефинов и также протекает в присутствии алкилиденных катализаторов. Есть некоторые особенности этого типа полимеризации норборнена. Во-первых, образующийся в ходе полимеризации новый олефин остается присоединенным к катализатору как часть растущей полимерной цепи. Еще одним отличием этой реакции является то, что в этой реакции движущей силой процесса является снятие напряженности цикла, вследствие чего он является, по существу, необратимым. Такие олефины, как циклогексены или бензол, имеют небольшую кольцевую деформацию или не имеют ее и не могут быть полимеризованы, потому что нет термодинамического предпочтения полимера по сравнению с мономером. Напряженные циклические олефины, такие как норборнен и др., имеют достаточную кольцевую деформацию, чтобы сделать этот процесс возможным.



Полимеры, полученные в реакции ROMP, обычно имеют очень узкий диапазон молекулярных масс, чего очень трудно достичь стандартными методами полимеризации, такими как свободнорадикальная полимеризация. Полидисперсность (средневзвешенная молекулярная масса, разделенная на среднечисловую молекулярную массу) обычно находится в диапазоне от 1.03 до 1.10. Эти молекулярно-массовые распределения настолько узкие, что полимеры называют монодисперсными.



Еще одной важной особенностью этого механизма является то, что системы ROMP обычно являются живыми катализаторами полимеризации. Например, можно полимеризовать 100 эквивалентов норборнена, а затем добавить второй мономер после того, как будет израсходован первый. Таким образом, ROMP — это превосходный метод изготовления диблочных и триблочных сополимеров, который позволяет изменять свойства получаемого материала.



Такие методы возможны только в том случае, если соотношение инициации и развития цепи идеально сбалансировано. Поэтому, в частности, для функционализированных мономеров необходимо испытывать несколько различных катализаторов, растворителей, концентраций, температур и др. для достижения наилучших результатов.

Процесс ROMP также ценен тем, что образуется обычный полимер с регулярным количеством двойных связей. Полученный продукт может быть подвергнут частичному или полному гидрированию или может быть функционализирован в более сложные соединения. Наиболее распространенный гомогенный катализатор ROMP также изучен лучше всего. В частности, катализатор Граббса третьего поколения (известный как G3) имеет отличную устойчивость к функциональным группам, стабильность на воздухе и высокую скорость иницирования и распространения. Высокая ско-

рость инициирования G3 приводит к живой полимеризации с узкими дисперсиями полимера по молекулярной массе. Обычно реакции ROMP гасят этилвиниловым эфиром для образования свободной полимерной цепи и неактивного карбенового комплекса катализатора.

В представленном обзоре обобщены результаты исследований в области получения норборненсодержащих полимеров и сополимеров, изучения их свойств и областей применения, осуществленных в последние годы.

1. Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла

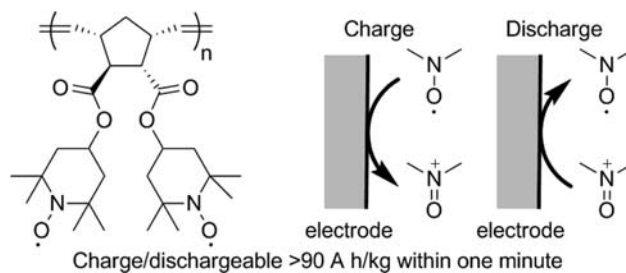
В работе ¹ описан синтез и исследованы гребнеобразные полинорборнены, содержащие боковые стержневые арамидные группы, представляющие собой длинноцепочечный синтетический полиамид, в котором более 85% амидных связей непосредственно прикреплены к двум ароматическим кольцам. Мономеры сополимеризовали в различных соотношениях, и влияние состава на свойства материала исследовали с помощью современных методов анализа. Авторы показывают, что температура стеклования полимера увеличивается пропорционально концентрации водородно-связывающего мономера.

Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла (ROMP) была использована для синтеза серии полинорборнендикарбоксимидов с донорно-акцепторными группами ², исследованы их фотофизические и термические свойства. Авторы отмечают, что все полученные полимеры обладают высокой термической стабильностью (температура разложения более 400 °C) и проявляют различный цвет при флуоресценции (пурпурно-синий (418 нм), зелено-ватосиний (489 нм), зеленый (515 нм), и оранжево-желтый (594 нм)).

В работе ³ сообщается о ROMP новых структурных изомеров на основе норборнендикарбоксимидов, несущих трифторметильные фрагменты. Обнаружено, что фрагмент CF₃, присоединенный к *орто*-положению ароматического кольца, увеличивает термические и механические свойства полимера, тогда как метазамещение имеет противоположный эффект. Показано, что полимеры *орто*-замещенными заместителями увеличивают проницаемость полимерных мембран, используемых для разделения смеси водород/пропилен.

В работах ^{4,5} ТЕМПО-содержащие мономеры (ТЕМПО = 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-окси) были синтезированы и полимеризованы с помощью ROMP с использованием рутений-карбенового катализатора и образова-

нием соответствующих полимеров с различными выходами. Отмечено, что полученные полимеры были термически стабильными до 240 °C на воздухе. Исследована зарядно-разрядная емкость ячеек из синтезированных полинорборненов и показана возможность их очень быстрой зарядки (в течение 1 мин). Элементы, использующие настоящие полимеры в качестве катодно-активных материалов, продемонстрировали превосходный срок службы; например, их разрядные емкости показали снижение не более чем на 10% даже после 400 циклов.



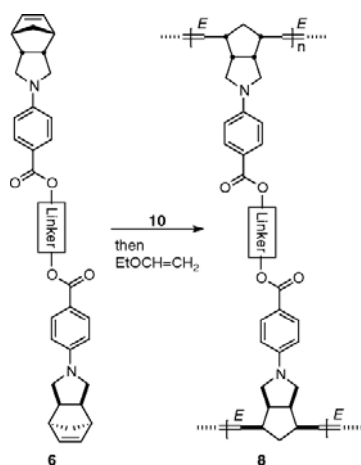
В аналогичной работе ⁶ серия (ТЕМПО)-содержащих дикарбоксимидных норборненовых мономеров была синтезирована и полимеризована с ROMP с использованием катализатора Граббса 3-го поколения. Авторы сообщают, что полученные ТЕМПО-содержащие полинорборнены показали свою эффективность в качестве стабилизирующих агентов в полипропилене при измерении температуры начала окисления.

На основе ROMP синтезирован новый норборнендикарбоксимид, представляющий боковой карбазольный фрагмент, связанный *n*-метилбензильным спейсером с использованием катализатора Граббса 3-го поколения ⁷. Полученные полимеры оказались стереорегулярными и аморфными. Авторы отмечают, что образцы как растворов, так и пленок полученных полимеров демонстрируют только флуоресценцию карбазола с «нормальной структурой», в то время как образование эксимеров в результате перекрытия карбазольных групп не обнаруживается.

В работе ⁸ методом ROMP осуществлен синтез мономеров N-4-фторфенил-эндо-норборнен-5,6-дикарбоксимида и N-2,2,6,6-тетраметилпиперидил-эндо-норборнен-5,6-дикарбоксимида с использованием рутениевого алкилиденевого катализатора второго поколения. Показано, что полученный полимер, несущий пиперидильный фрагмент, показал самые высокие T_g и T_d по сравнению с полимерами, содержащими фторарильные фрагмен-

ты. Кроме того, термостойкость полимера с фторфенильным фрагментом усиливается после гидрирования в присутствии катализатора Уилкинсона — $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ трис-(трифенилфосфин)родийхлорида.

Рассмотрены недавние достижения в использовании жесткого полинорборнена в качестве матрицы для синтеза различных полимеров с четко определенной степенью полимеризации и узкой полидисперсностью⁹. Показано, что полинорборненовые матрицы, содержащие конденсированные N-арилпирролиденовые подвески, синтезируются катализируемой рутением или молибденом ROMP соответствующих мономеров.



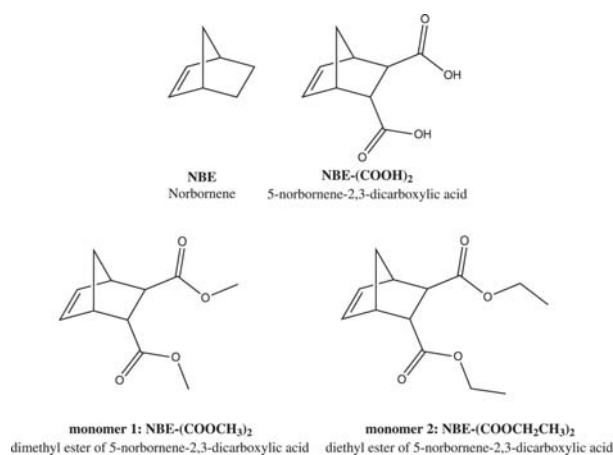
Отмечено¹⁰, что полинорборнены, полученные методом «живой» и «контролируемой» ROMP, возникли как новый класс полимерных носителей, чувствительный к стимулам. Авторы сообщают о новом амфифильном диблочном полинорборнене, содержащем активные бензальдегидные звенья, который продемонстрировал хорошую способность конъюгировать с аминокислотными молекулами, в частности с доксорубицином. Превосходная биологическая безопасность полученного полимера была дополнительно продемонстрирована результатами как оценки токсичности *in vitro* для клеток фибробластов мыши (клетки L-929), так и оценки *in vivo* острой токсичности для развития и гибели клеток у эмбрионов рыбок данио. Авторы заключают, что синтезированный продукт на основе полинорборнена обладает большим потенциалом применения в качестве биосовместимого полимерного носителя и может быть использован для изготовления различных pH-чувствительных конъюгатов¹⁰.

Показано, что текущий интерес к стратегиям диспергирования наполнителей из наночастиц стимулирует исследования ковалентно

прикрепленных полимерных щеток¹¹. Основная потребность в этих «волосатых наночастицах» — это тестирование и разработка новых технологий на основе норборненсодержащих полимерных нанокомпозитов. С этой целью авторы приготовили полинорборненсодержащие нанокомпозиты с ковалентно связанными цепями на природном шаблоне из монтмориллонитовой глины с помощью метода ROMP. Нанокомпозиты были охарактеризованы с точки зрения состава полимер:глина и различных параметров архитектуры цепей, таких как молекулярная масса, индекс полидисперсности и плотность прививки.

Предложены варианты осуществления сшитого гомополимера алкоксисилилполинорборнена и способы его получения, включающего полимеризацию ROMP норборненового мономера, инициированного золь-гельным сшиванием в условиях окружающей среды или в условиях кислотного катализа¹².

Сложные диэфиры норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты были синтезированы методом одnoreакторного синтеза на основе 5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты и метанола и этанола с получением новых мономеров соответственно, диметилового и диэтилового эфиров эндиковой кислоты. Норборнен сополимеризовали с этими мономерами в различных пропорциях посредством ROMP в присутствии катализатора Граббса 1-го поколения. Результаты показывают, что удлинение алкильной группы влияет на процесс сополимеризации. При той же пропорции сомономера выход уменьшается, как функция удлинения алкильной группы¹³.



Гидрированный полинорборнен (h-PN), синтезированный полимеризацией ROMP демонстрирует термообратимое изменение кристаллического полиморфа при температуре стеклования ниже его температуры плавления¹⁴.

Авторы отмечают, что различные пути гидрирования приводят к образованию hPN с различной степенью эпимеризации циклопентилового кольца (от *цис*- до *транс*-); эти эпимеризованные единицы включены в кристаллы hPN. Отмечено, что устойчивость вращательного упорядоченного полиморфа hPN уменьшается с увеличением эпимеризации, что отражается в снижении температуры стеклования со 134 до 92 °C при 22% эпимеризации.

Перекрестный метатезис полинорборнена и полиоктенамера в *d*-хлороформе, опосредованный катализатором Граббса 1-го поколения $\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{Ru}=\text{CHPh}$, осуществлен путем мониторинга кинетики превращения карбена и эволюции диадного состава полимерных цепей *in situ* методом ^1H и ^{13}C спектроскопии ЯМР. В целом исследуемый процесс можно рассматривать как новый путь к ненасыщенным многоблочным статистическим сополимерам. Их структуру можно регулировать количеством катализатора, составом смеси и временем реакции ¹⁵.

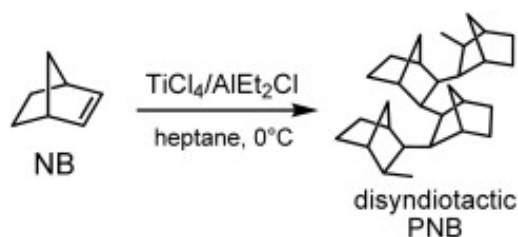
В работе ¹⁶ сополимеризацию пропена с норборненом проводили с использованием синдиотактического металлоценового катализатора при низких начальных концентрациях сомономера для разного времени полимеризации. Показано, что при более длительном времени реакции молекулярная масса увеличивалась со временем, однако живая полимеризация исключалась, поскольку полидисперсность составляла около 10%. Авторы также отмечают, что полученные сополимеры имели низкую кристалличность или были полностью аморфными.

Описаны синтез, рентгеновская структура, электрохимические и фотофизические характеристики дииминового комплекса рутения и показана возможность его использования в реакциях ROMP с участием норборненосодержащих полимеров ¹⁷.

В работе ¹⁸ полимеризацию норборнена проводили с трибензилоксидом моноциклопентадиенилтитана, активированным метилалюмоксаном (MAO). Показано, что данный катализатор дает чистый полимер винилового типа при температуре ниже 80 °C и соответствующих концентрациях MAO. Однако при более высоких температурах или высоких концентрациях MAO часть частиц титана подвергалась пиролизу с образованием алкилиденового соединения, которое катализирует полимеризацию ROMP. В результате в условиях реакции получали полимеры винилового типа и полимеры с раскрытием кольца.

Ряд различных стерически затрудненных комплексов никеля (II), содержащих 2,6-бис-(имино)пиридиновые лиганды, были синтезированы и охарактеризованы в работе ¹⁹. Показано, что все комплексы никеля проявляют высокую каталитическую активность в отношении полимеризации норборнена в присутствии сокатализатора MAO, хотя и низкую активность в отношении олигомеризации и полимеризации этилена. Исследовано влияние соотношения Al/Ni, галогена, концентрации мономера, температуры и времени реакции на активность катализатора полимеризации норборнена и микроструктуру полимера.

В работе ²⁰ норборнен был полимеризован в присутствии катализатора $\text{TiCl}_4/\text{AlR}_2\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Me}, i\text{-Bu}$) при различных мольных соотношениях мономер/ TiCl_4 . Показано, что продукты, полученные при низком соотношении (примерно от 5 до 12), представляют собой смесь олигомеров, из которой можно выделить кристаллический гептамер, имеющий 2,3-экзо-дисиндиотактическую структуру. Продукты, полученные при более высоком соотношении мономер/ TiCl_4 , имеют более высокую молекулярную массу (примерно до 5000 для растворимых продуктов) и состоят из аморфных и кристаллических полимеров.



2. Виниловая (аддитивная) полимеризация

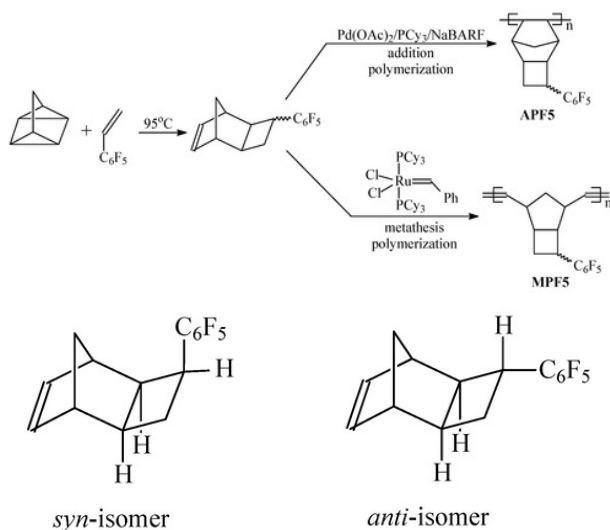
В работе ²¹ сообщается о винильной полимеризации норборненов при катализе комплексами Pd^{2+} с норборнилнитрилом в качестве лигандов и показано, что полинорборнены ($M_w = 106$) демонстрируют набор уникальных свойств, включая плотную упаковку в аморфном состоянии, высокие температуры стеклования, большой показатель преломления, низкое двулучепреломление и значительную хрупкость.

Винил-аддитивная сополимеризация норборнена с производными норборнена, несущими силоксановый заместитель, осуществлялась в присутствии бинарной системы $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Полученные сополимеры проявляют хорошую растворимость в обычных органических растворителях и обладают очень высокой температурой фазового перехода в интервале

265 и 360 °С, в зависимости от содержания и структуры силоксановых групп. Сообщается, что включение силоксановых групп, связанных с полимерной цепью приводит к значительному увеличению механической гибкости соответствующих пленок ²².

С использованием промышленного производного норборнена — 5-этилиден-2-норборнена — синтезирован ряд из трех изомерных гомополимеров с разной структурой основной цепи и изучено влияние структуры цепи на газотранспортное поведение полинорборненов ²³. Приведены газотранспортные характеристики полимеров, а также данные о конформационных свойствах молекул полинорборненов, полученных на основе аддитивной полимеризации.

Полинорборнены представляют собой важный класс полимеров для изучения их структуры и свойств. Обнаружено, что полинорборнены с винильными фрагментами, несущие боковые группы разной природы, демонстрируют превосходную газопроницаемость наряду с привлекательной селективностью разделения C_4H_{10}/CH_4 и CO_2/N_2 . Однако до настоящего времени о газотранспортных свойствах полинорборненов с фторированными фрагментами не сообщалось. В работе ²⁴ авторы синтезировали аддитивный полинорборнен с фторорганическими заместителями и впервые провели исследование газотранспортных свойств полимера. Мономер норборненового типа с группой C_6F_5 , 3-пентафторфенил-экзотрициклонен-7 успешно участвовал в аддитивной полимеризации, в результате чего получались растворимые высокомолекулярные продукты с хорошими или высокими выходами. Полученные результаты открывают дверь к фторированным полинорборненам как новым потенциальным полимерным материалам для мембранного разделения газов.



Поли(норборнендиметилдикарбоксилат (экзо-изомер) получали аддитивной полимеризацией в присутствии палладиевых (II) катализаторов, их структура и его свойства сравнивались с таковыми диалкилового эфира поли(норборнендикарбоновой кислоты. Обе серии полимеров показали хорошую растворимость в обычных органических растворителях и отличную термостойкость до 330 °С. Установлено, что температуры стеклования и диэлектрическая проницаемость твердых полимеров уменьшаются по мере увеличения длины алкильной боковой цепи для обеих полимерных серий. Однако у первого полимера температура стеклования была ниже, а также более высокие значения диэлектрической проницаемости по сравнению со вторым полимером ²⁵.

В статье ²⁶ описан синтез на основе катализатора палладия (II) и дана подробная характеристика полинорборненов винилового типа (ПНБ) с объемными фенильными, адамантановыми или норборнановыми заместителями, связанными сложноэфирными, простыми эфирными или алкильными мостиками. Взаимосвязь структура-свойство замещенных ПНБ была исследована в отношении термической стабильности, температуры стеклования, структуры широкоугольного рентгеновского рассеяния (WAXS), механических свойств и диэлектрических характеристик. Отмечено, что ПНБ с фенилзамещенными боковыми группами улучшают растворимость и пленкообразующие свойства за счет арен-ареновых взаимодействий. Замещенные ПНБ показали хорошие термические и термомеханические свойства с температурой термического разложения T_d выше 300 °С и температурой стеклования в диапазоне 134–325 °С, а также превосходные диэлектрические свойства с диэлектрической постоянной 2.5, что делает его очень привлекательным для применения.

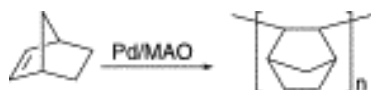
Полинорборнены разной молекулярной массы были синтезированы аддитивной полимеризацией с использованием катализатора на основе никеля. Показано, что этот путь полимеризации приводит к аморфным полимерам, которые демонстрируют уникальные свойства: высокая температура стеклования, жесткие случайные конформации клубка и плотная упаковка в аморфном состоянии. На основе этих полимеров получали газопроницаемые мембраны ²⁷.

Отмечается, что анионообменные мембраны (АЕМ) используются в устройствах для хранения и преобразования электрохимической энергии, таких как батареи, топливные

элементы и электролизеры ²⁸. В настоящее время представляет интерес разработка АЕМ с длительной щелочной стабильностью и высокой анионной проводимостью. Для использования в топливных элементах АЕМ был синтезирован ряд гомополимеров и блок-сополимеров, содержащих негидролизуемую основную цепь и длинноцепочечные связи головных групп на основе анилиновой и метатезисной полимеризации норборненов. Полученные полимеры были использованы для улучшения механических свойств.

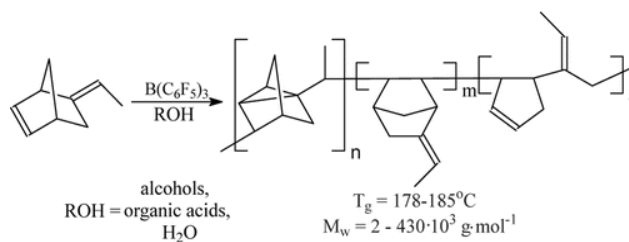
Сополимеры полиэтилен-блок-полинонборнен (PE-b-PNB) были синтезированы с использованием amino-имин-никелевого катализатора путем последовательного добавления мономера в живую полимеризацию ²⁹. Авторы показали основные области применения полученных блок-сополимеров.

Был синтезирован ряд нейтральных комплексов палладия (II), содержащих несимметричные бидентатные пирролимидные или салицилальдиминато-хелатные лиганды, и структура типичных комплексов подтверждена рентгеноструктурным анализом. Эти комплексы палладия были исследованы в качестве катализаторов полимеризации норборнена. Они показали высокую активность при образовании полинонборненов с виниловым присоединением. Показано, что полученные полимеры не были кристаллическими ³⁰.



3. Катионная и радикальная полимеризация норборнена

В работе ³¹ систематически изучена катионная полимеризация 5-метилен-2-норборнена, 5-этилиден-2-норборнена, 5-винил-2-норборнена, дициклопентадиена и норборнадиена-2,5 в присутствии борана. Авторы отмечают, что $B(C_6F_5)_3$ в сочетании с каприловой кислотой, 1-фенилэтанолом или водой является высокоактивным катализатором полимеризации 5-алкилиден-2-норборненов. Соответствующие катионные полимеры были получены с выходом до 95% и с высокой молекулярной массой ($M_w \leq 430\,000$). Показано, что активность 5-алкилиден-2-норборненов при полимеризации с использованием систем, содержащих $B(C_6F_5)_3$, была самой высокой среди других мономеров.



Синтезирован ряд высокоактивных катализаторов винил-аддитивной полимеризации мономеров норборненового типа на основе катионных η^3 -аллилпалладиевые комплексы, координированных фосфиновыми лигандами ³². Обнаружено, что комплекс палладия $[(\eta^3\text{-аллил})Pd(\text{трициклогексилфосфин})(\text{эфир})][B(3,5\text{-(CF}_3)_2C_6H_3)_4]$ сополимеризует 5-бутилнорборнен и триэтоксисилилнорборнен (молярное соотношение 95:5) с высокой активностью. Показано, что для высокоактивной полимеризационной системы требуется катион палладия, содержащий аллильный лиганд, нейтральный двухэлектронный донорный фосфиновый лиганд и слабо координирующий противоион.

В работе ³³ олигомерный винилполинонборнен (от 2 до ~12 мономерных звеньев) был получен путем гидроолигомеризации норборнена с использованием катионных комплексов палладия $[Pd(PPh_3)_n(NCCH_3)_{4-n}](BF_4)_2$ при разных давлениях водорода. Отмечается, что конверсия норборнена или винилнорборнена увеличивается с температурой и более низким соотношением мономера к катализатору, соответственно.

Показано, что комплекс $Pd(\text{дибензилиден-ацетон})_2$ при активации *in situ* 1 эквивалентом $(CPh_3)[B(C_6F_5)_4]$ в присутствии 1 эквивалента $P(C_6H_{11})_3$ эффективно катализирует аддитивную полимеризацию и сополимеризацию норборнена и его производных ³⁴. Гомополимеризация 5-винил-2-норборнена проходит региоселективно с *эндо*-циклической двойной связью с получением полимеров с высокой молекулярной массой, в то время как *экзо*-циклическая двойная связь оставалась незатронутой.

В ряде случаев наблюдается радикальная полимеризация норборненовых производных. Так, в работе ³⁵ новые мономеры типа 2,5-норборнадиена, содержащие 1-адамантильные и циклогексильные сложноэфирные группы в их 2-положении, полимеризованы с азобисизобутиронитрилом с образованием полимеров, состоящих из двух типов полимерных структурных единиц. Показано, что основная часть содержала насыщенный нортрицикленовый кар-

кас, который был образован 2,6-присоединением вместе с внутримолекулярной циклизацией норборнадиенового фрагмента. Незначительная часть состояла из звеньев типа 2-норборнена, образованных 2,3-присоединением

Проведено фундаментальное исследование сополимеризации N-фенилмалеимида и норборнена с помощью традиционных методов радикальной полимеризации. Кинетику сополимеризации контролировали, используя *in situ* ядерный магнитный резонанс с переменной температурой, и наблюдали поведение

первого порядка в отношении каждого мономера. Показано, что сополимеризация норборнена и N-фенилмалеимида отклоняется от строго чередующегося поведения сополимеризации, образуя значительные количества последовательно связанных звеньев N-фенилмалеимида в основной цепи полимера³⁶.

Таким образом, получение новых функционализированных полимеров на основе норборнена, а также поиск новых областей их применения продолжает оставаться одной из важных задач современного химического синтеза.

Литература

1. Kong P., Drechsler S., Balog S., Schrettl S. Synthesis and properties of poly(norbornene)s with lateral aramid groups // *Polymer Chemistry*.— 2019.— №16.— Pp.432-441.
2. Wu J., Yanbin F., Wenmei L., Xiaojuan L. Synthesis and properties of tricarbazole-functionalized poly(norbornene-dicarboximide) // *European Polymer Journal*.— 2016.— V.76.— Pp.110-121.
3. Cruz-Morales J., Vargas J., Arlette A., Santiago A. Synthesis and gas transport properties of new polynorbornene dicarboximides bearing trifluoromethyl isomer moieties // *High Performance Polymers*.— V.28, №10.— Pp.331-337.
4. Toru K., Jinqing Q., Masashi S., Masaharu S. Synthesis, Characterization, and Charge/Discharge Properties of Polynorbornenes Carrying 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxy Radicals at High Density // *Macromolecules*.— 2008.— V.41, №4.— Pp.1175-1183.
5. Jinqing Q., Toru K., Masaharu S., Jun W. Poly(7-oxanorbornenes) carrying 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxy (TEMPO) radicals: Synthesis and charge/discharge properties // *Polymer*.— 2009.— V.50, №2.— Pp.391-396.
6. Clemence N., Fontaine L., Montebault V. Nitroxide radical-containing polynorbornenes by ring-opening metathesis polymerization as stabilizing agents for polyolefins // *Polymer Chemistry*.— 2019.— V.10, №40.— Pp.5487-5497.
7. Pragliola S., Botta A., Troiano R., Paradiso V. Synthesis and Ring-Opening Metathesis Polymerization of a New Norbornene Dicarboximide with a Pendant Carbazole Moiety // *International Journal of Polymer Science*.— 2019.— №5.— Pp.143-149.
8. Vargas, J. Santiago A., Gavino R., Cerda A-M. Synthesis and ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of new N-fluoro-phenylnorbornene dicarboximides by 2nd generation ruthenium alkylidene catalysts // *Polymer Letters*.— 2007.— V.1, №5.— Pp.274-282.
9. Guoqiao L., Tien-Yau L. Polynorbornene-based Template for Polymer Synthesis // *Bulletin of Chemical Society of Japan*.— 2018.— V.91, №2.— Pp.262-273.
10. Hengxi H., Bin S., Guirong Q., Weixiang W. Synthesis, conjugating capacity and biocompatibility evaluation of a novel amphiphilic polynorbornene // *Designed*

References

1. Kong P., Drechsler S., Balog S., Schrettl S. [Synthesis and properties of poly(norbornene)s with lateral aramid groups]. *Polymer Chemistry*, 2019, no.16, pp.432-441.
2. Wu J., Yanbin F., Wenmei L., Xiaojuan L. [Synthesis and properties of tricarbazole-functionalized poly(norbornene-dicarboximide)]. *European Polymer Journal*, 2016, vol.76, pp.110-121.
3. Cruz-Morales J., Vargas J., Arlette A., Santiago A. [Synthesis and gas transport properties of new polynorbornene dicarboximides bearing trifluoromethyl isomer moieties]. *High Performance Polymers*, vol.28, no.10, pp.331-337.
4. Toru K., Jinqing Q., Masashi S., Masaharu S. [Synthesis, Characterization, and Charge/Discharge Properties of Polynorbornenes Carrying 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxy Radicals at High Density]. *Macromolecules*, 2008, vol.41, no.4, pp.1175-1183.
5. Jinqing Q., Toru K., Masaharu S., Jun W. [Poly(7-oxanorbornenes) carrying 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxy (TEMPO) radicals: Synthesis and charge/discharge properties]. *Polymer*, 2009, vol.50, no.2, pp.391-396.
6. Clemence N., Fontaine L., Montebault V. [Nitroxide radical-containing polynorbornenes by ring-opening metathesis polymerization as stabilizing agents for polyolefins]. *Polymer Chemistry*, 2019, vol.10, no.40, pp.5487-5497.
7. Pragliola S., Botta A., Troiano R., Paradiso V. [Synthesis and Ring-Opening Metathesis Polymerization of a New Norbornene Dicarboximide with a Pendant Carbazole Moiety]. *International Journal of Polymer Science*, 2019, no.5, pp.143-149.
8. Vargas, J. Santiago A., Gavino R., Cerda A-M. [Synthesis and ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of new N-fluorophenylnorbornene dicarboximides by 2nd generation ruthenium alkylidene catalysts]. *Polymer Letters*, 2007, vol.1, no.5, pp.274-282.
9. Guoqiao L., Tien-Yau L. [Polynorbornene-based Template for Polymer Synthesis]. *Bulletin of Chemical Society of Japan*, 2018, vol.91, no.2, pp.262-273.
10. Hengxi H., Bin S., Guirong Q., Weixiang W. [Synthesis, conjugating capacity and biocompatibility evaluation of a novel amphiphilic polynorbornene]. *Designed*

Monomers and Polymers.— 2020.— V.23, №1.— Pp.141-154.

11. Penaloza D., Seery T. Utilizing exfoliated clay-poly(norbornene) nanocomposite prepared by metal-mediated surface-initiated polymerization as model end-tethered polymers on an organoclay substrate // *Journal of Applied Physics*.— 2020.— V.127.— Pp.164702-164713
12. Pat. WO 2017151350A1. Highly selective polynorbornene homopolymer membranes for natural gas upgrading / Sundell B.J., Lawrence J.A. // 2017.
13. Braga S., Vieira V., Silva-Neta C., Nougá C. Chain Elongation Influence in Copolymerization with Different Diesters of Norbornene 2,3-Dicarboxylic Acid Monomers via ROMP under Air Atmosphere // *J. Braz. Chem. Soc.*— 2018.— V.29, №6.— Pp.211-217.
14. Klein J., Register R. Tuning the Phase Behavior of Semicrystalline Hydrogenated Polynorbornene via Epimerization // *Journal of Polymer Science, Part B — Polymer Physics*.— 2018.— №3.— Pp.352-357.
15. Denisova Y.I., Gringolts M.L., Peregudov A.S., Krentsel L.B. Cross-metathesis of polynorbornene with polyoctenamer: a kinetic study // *Beilstein J. Org. Chem.*— 2015.— V.11.— Pp.1796-1808.
16. Vanegas M., Quijada R., Galland G. Syndiotactic poly(propene-co-norbornene): Synthesis and properties at low norbornene incorporation // *Polymer*.— 2010.— V.51, №20.— Pp.4627-4631.
17. Rezvani A., Hassan S., Bazzi S., Bingzhi C. Ruthenium (II) Dipyridoquinoxaline-Norbornene: Synthesis, Properties, Crystal Structure, and Use as a ROMP Monomer // *Inorg. Chem.*— 2004.— V.43, №16.— Pp.5112-5119.
18. Qing Wu, Yingying Lu Synthesis of a soluble vinyl-type polynorbornene with a half-titanocene/methylaluminoxane catalyst // *Polymer Chemistry*.— 2002.— V.40, №10.— Pp.1421-1425.
19. Yuanbiao H., Jianxin C., Lisheng C., Chunxia W. Vinyl polymerization of norbornene with bis(imino)pyridyl nickel(II) complexes // *Journal of Applied Polymer Science*.— 2009.— V.112, №3.— Pp.1486-1495.
20. Giovanni R., Giuseppe L., Arnaldo R., Paolo B. Syndiospecific oligomerization and polymerization of norbornene with titanium catalysts // *Polymer*.— 2011.— V.52, №25.— P.5708.
21. Haselwander T., Heitz W., Krugel S., Wendorff J. Polynorbornene: synthesis, properties and simulations // *Macromolecular Chemistry and Physics*.— 1996.— V.197, №10.— Pp.3435-3453.
22. Hiroaki T., Kenichi I., Mamoru H. Synthesis and Properties of Addition-Type Poly(norbornene)s with Siloxane Substituents // *Polymer Journal*.— 2009.— V.41, №8.— Pp.643-649.
23. Bermesheva E.V., Wozniak A.I., Borisov I.L., Yevlampiyeva N.P. Synthesis, Molecular, and Gas-Transport Properties of Homopolymers Based on 5-Ethylidene-2-norbornene and 5-Vinyl-2-norbornene // *Polymer Science, Series C*.— 2019.— V.61.— Pp.86-101.
24. Karpov G.O., Borisov I.L., Volkov A.V., Finkelshtein E.S. Synthesis and Gas Transport Properties of Addition Polynorbornene with
11. Penaloza D., Seery T. [Utilizing exfoliated clay-poly(norbornene) nanocomposite prepared by metal-mediated surface-initiated polymerization as model end-tethered polymers on an organoclay substrate]. *Journal of Applied Physics*, 2020, vol.127, pp.164702-164713
12. Sundell B.J., Lawrence J.A. [Highly selective polynorbornene homopolymer membranes for natural gas upgrading]. Pat. WO 2017151350A1, 2017.
13. Braga S., Vieira V., Silva-Neta C., Nougá C. [Chain Elongation Influence in Copolymerization with Different Diesters of Norbornene 2,3-Dicarboxylic Acid Monomers via ROMP under Air Atmosphere]. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2018, vol.29, no.6, pp.211-217.
14. Klein J., Register R. [Tuning the Phase Behavior of Semicrystalline Hydrogenated Polynorbornene via Epimerization]. *Journal of Polymer Science, Part B — Polymer Physics*, 2018, no.3, pp.352-357.
15. Denisova Y.I., Gringolts M.L., Peregudov A.S., Krentsel L.B. [Cross-metathesis of polynorbornene with polyoctenamer: a kinetic study]. *Beilstein J. Org. Chem.*, 2015, vol.11, pp.1796-1808.
16. Vanegas M., Quijada R., Galland G. [Syndiotactic poly(propene-co-norbornene): Synthesis and properties at low norbornene incorporation]. *Polymer*, 2010, vol.51, no.20, pp.4627-4631.
17. Rezvani A., Hassan S., Bazzi S., Bingzhi C. [Ruthenium (II) Dipyridoquinoxaline-Norbornene: Synthesis, Properties, Crystal Structure, and Use as a ROMP Monomer]. *Inorg. Chem.*, 2004, vol.43, no.16, pp.5112-5119.
18. Qing Wu, Yingying Lu [Synthesis of a soluble vinyl-type polynorbornene with a half-titanocene/methylaluminoxane catalyst]. *Polymer Chemistry*, 2002, vol.40, no.10, pp.1421-1425.
19. Yuanbiao H., Jianxin C., Lisheng C., Chunxia W. [Vinyl polymerization of norbornene with bis(imino)pyridyl nickel(II) complexes]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, vol.112, no.3, pp.1486-1495.
20. Giovanni R., Giuseppe L., Arnaldo R., Paolo B. [Syndiospecific oligomerization and polymerization of norbornene with titanium catalysts]. *Polymer*, 2011, vol.52, no.25, p.5708.
21. Haselwander T., Heitz W., Krugel S., Wendorff J. [Polynorbornene: synthesis, properties and simulations]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1996, vol.197, no.10, pp.3435-3453.
22. Hiroaki T., Kenichi I., Mamoru H. [Synthesis and Properties of Addition-Type Poly(norbornene)s with Siloxane Substituents]. *Polymer Journal*, 2009, vol.41, no.8, pp.643-649.
23. Bermesheva E.V., Wozniak A.I., Borisov I.L., Yevlampiyeva N.P. [Synthesis, Molecular, and Gas-Transport Properties of Homopolymers Based on 5-Ethylidene-2-norbornene and 5-Vinyl-2-norbornene]. *Polymer Science, Series C*, 2019, vol.61, pp.86-101.
24. Karpov G.O., Borisov I.L., Volkov A.V., Finkelshtein E.S. [Synthesis and Gas Transport Properties of Addition Polynorbornene with

- Perfluorophenyl Side Groups // *Polymers*.— 2020.— V.12, №6.— Pp.1282-1289.
25. Boo-Gyo S., Tai-Yon C., Do Y. Structure and Properties of Polynorbornene Derivatives: Poly(norbornene dicarboxylic acid dialkyl ester)s and Poly(norbornene dimethyl dicarboxylate)s // *Macromolecular Research*.— 2007.— V.15, №2.— Pp.185-190.
 26. Syamkumar V., Jinbok S., Boo-Gyo S., Greiner A. Synthesis and characterization of substituted polynorbornene derivatives // *Polymer*.— 2015.— V.52, №19.— Pp.4377-4386.
 27. Chun Z., Ribeiro M., de Pinho M., Subrahmanyam V. Structural characteristics and gas permeation properties of polynorbornenes with retained bicyclic structure // *Polymer*.— 2001.— V.42.— Pp.2455-2462.
 28. Mrinmay M., Garrett H., Kohl P. Synthesis of Poly(norbornene) Anion Conducting Membranes for Alkaline Electrochemical Devices: Structure-Property Relationships // *Electrochemical Society ECS Meeting Abstracts*.— 2019.— V.41, №2.— Pp.142-144.
 29. Gao H., Liu Y. Li G., Xiao Z. Catalytic synthesis of polyethylene-block-polynorbornene copolymers using a living polymerization nickel catalyst // *Polymer Chemistry*.— 2014.— V.5, №20.— Pp.6012-6018.
 30. Hua L., Jingyu L. Xiaofang L., Yuesheng L. Synthesis, structure and norbornene polymerization behavior of neutral palladium complexes // *Polyhedron*.— 2004.— V.23, №9.— Pp.1619-1627.
 31. Bermeshev M.V., Bulqakov B.A., Kostuna Y.V., Bondarenko G.N. Cationic Polymerization of Norbornene Derivatives in the Presence of Boranes // *Macromolecules*.— 2014.— V.47, №16.— Pp.5470-5483.
 32. Lipian J., Mimna R., Fondran J., Yandulov D. Addition Polymerization of Norbornene-Type Monomers. High Activity Cationic Allyl Palladium Catalysts // *Macromolecules*.— 2002.— V.36, №24.— Pp.8969-8977.
 33. Blank F., Scherer H., Janiak C. Oligomers and soluble polymers from the vinyl polymerization of norbornene and 5-vinyl-2-norbornene with cationic palladium catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A – Chemical*.— 2010.— V.330, №1-2.— Pp 1-9.
 34. Tatsuya S., Wakatsuki R. Addition polymerization of norbornene, 5-vinyl-2-norbornene and 2-methoxycarbonyl-5-norbornene with a catalyst based on a palladium (0) precursor complex // *Polymer*.— 2012.— №3.— Pp.236-245.
 35. Shiotsuki M., Hironobu K., Takeshi E. Radical polymerization of 2,5-norbornadienes containing ester groups by AIBN and oxygen gas // *Journal of Polymer Science. Part A. Polymer Chemistry*.— 2014.— V.52, №17.— Pp.2528-2556.
 36. Gmernicki K., Cameron M., Long B. Fundamental investigations into the free-radical copolymerization of N-phenylmaleimide and norbornene // *Journal of Polymer Science. Part A. Polymer Chemistry*.— 2016.— V.54, №7.— Pp.985-991.
 25. Boo-Gyo S., Tai-Yon C., Do Y. [Structure and Properties of Polynorbornene Derivatives: Poly(norbornene dicarboxylic acid dialkyl ester)s and Poly(norbornene dimethyl dicarboxylate)s]. *Macromolecular Research*, 2007, vol.15, no.2, pp.185-190.
 26. Syamkumar V., Jinbok S., Boo-Gyo S., Greiner A. [Synthesis and characterization of substituted polynorbornene derivatives]. *Polymer*, 2015, vol.52, no.19, pp.4377-4386.
 27. Chun Z., Ribeiro M., de Pinho M., Subrahmanyam V. [Structural characteristics and gas permeation properties of polynorbornenes with retained bicyclic structure]. *Polymer*, 2001, vol.42, pp.2455-2462.
 28. Mrinmay M., Garrett H., Kohl P. [Synthesis of Poly(norbornene) Anion Conducting Membranes for Alkaline Electrochemical Devices: Structure-Property Relationships]. *Electrochemical Society ECS Meeting Abstracts*, 2019, vol.41, no.2, pp.142-144.
 29. Gao H., Liu Y. Li G., Xiao Z. [Catalytic synthesis of polyethylene-block-polynorbornene copolymers using a living polymerization nickel catalyst]. *Polymer Chemistry*, 2014, vol.5, no.20, pp.6012-6018.
 30. Hua L., Jingyu L. Xiaofang L., Yuesheng L. [Synthesis, structure and norbornene polymerization behavior of neutral palladium complexes]. *Polyhedron*, 2004, vol.23, no.9, pp.1619-1627.
 31. Bermeshev M.V., Bulqakov B.A., Kostuna Y.V., Bondarenko G.N. [Cationic Polymerization of Norbornene Derivatives in the Presence of Boranes]. *Macromolecules*, 2014, vol.47, no.16, pp.5470-5483.
 32. Lipian J., Mimna R., Fondran J., Yandulov D. [Addition Polymerization of Norbornene-Type Monomers. High Activity Cationic Allyl Palladium Catalysts]. *Macromolecules*, 2002, vol.36, no.24, pp.8969-8977.
 33. Blank F., Scherer H., Janiak C. [Oligomers and soluble polymers from the vinyl polymerization of norbornene and 5-vinyl-2-norbornene with cationic palladium catalysts]. *Journal of Molecular Catalysis A – Chemical*, 2010, vol.330, no.1-2, pp 1-9.
 34. Tatsuya S., Wakatsuki R. [Addition polymerization of norbornene, 5-vinyl-2-norbornene and 2-methoxycarbonyl-5-norbornene with a catalyst based on a palladium (0) precursor complex]. *Polymer*, 2012, no.3, pp.236-245.
 35. Shiotsuki M., Hironobu K., Takeshi E. [Radical polymerization of 2,5-norbornadienes containing ester groups by AIBN and oxygen gas]. *Journal of Polymer Science. Part A. Polymer Chemistry*, 2014, vol.52, no.17, pp.2528-2556.
 36. Gmernicki K., Cameron M., Long B. [Fundamental investigations into the free-radical copolymerization of N-phenylmaleimide and norbornene]. *Journal of Polymer Science. Part A. Polymer Chemistry*, 2016, vol.54, no.7, pp.985-991.

Л. Х. Файзуллина (к.х.н., доц., с.н.с.)¹, М. М. Канчурина (к.х.н., доц.)²,
А. Д. Бадикова (д.т.н., проф., зав.каф.)³, Ф. А. Валеев (д.х.н., проф., зав.лаб.)¹

СИНТЕЗ НОВОГО АНАЛОГА ИРИДОИДОВ ТИПА *Da* НА ОСНОВЕ ЦИКЛОПЕНТААННЕЛИРОВАННОГО АДДУКТА ЛЕВОГЛЮКОЗЕНОНА

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

² Башкирский государственный университет, кафедра органической и биоорганической химии
450076, г. Уфа, ул. 3. Валиди, 32; e-mail: iskakovamm@mail.ru

³ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра физической и органической химии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: badikova_albina@mail.ru

L. Kh. Faizullina¹, M. M. Kanchurina², A. D. Badikova³, F. A. Valeev¹

SYNTHESIS OF A NEW ANALOG OF IRIDIDS OF TYPE *Da* ON BASED A CYCLOPENTAANNELATED LEVOGLUCOSENONE ADDUCT

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

² Bashkir State University
32, Z. Validi Str., 450076, Ufa, Russia; e-mail: iskakovamm@mail.ru

³ Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: badikova_albina@mail.ru

Разработаны методы трансформации в оксетановый цикл еноновой сопряженной системы продукта цикlopентааннелирования по тандемной реакции Михаэля-нуклеофильного замещения левоглюкозенон 2,2-диметил-1,3-динитропропаном. Последующие реакции раскрытия 1,6-ангидромостика, превращения полученных продуктов в смесь гидроксаномеров и селективного окисления полукетальной функции привели к получению пантанонида, конденсированного с цикlopentanовым и оксетановым кольцами. Полученный новый лактон, обладающий топологией ряда иридоидов типа *Da* переведен в гликозид, содержащий фрагмент тетраацетилглюкозы.

Ключевые слова: аддукты Михаэля; гликозиды; иридоиды; левоглюкозенон; нитрогруппа.

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

Работа выполнена по теме №АААА-А20-120012090028-3 госзадания.

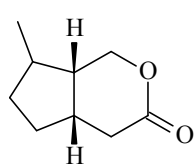
Methods have been developed for the transformation of the conjugated enone system into the oxetane ring of the cyclopentaannellation product by the tandem Michael reaction - nucleophilic substitution of levoglucosenone with 2,2-dimethyl-1,3-dinitropropane. Subsequent reactions of opening the 1,6-anhydro bridge, conversion of the obtained products into a mixture of hydroxyanomers, and selective oxidation of the semi-ketal function led to the production of pantanolide condensed with cyclopentane and oxetane rings. The resulting new lactone, which has the topology of a number of type *Da* of iridoids, was converted into a glycoside containing a tetraacetylglucose fragment.

Key words: Michael adducts; glycosides; iridoids; levoglucosenone; nitro group.

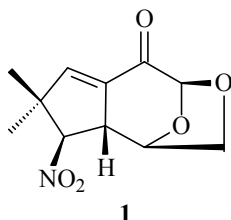
The analyzes were performed on the equipment of the Center for Collective Use «Khimiya» of the Ufa Institute of Chemistry of the RAS and the RCKP «Agidel» of the Ural Federal Research Center of the RAS. The work was carried out on the state assignment No. АААА-А20-120012090028-3.

Дата поступления 12.07.21

Иридоиды образуют обширную и важную группу изопреноидов, обладающих широким спектром биологического действия ^{1–3}. Они входят в состав многих лекарственных растений, издавна используемых в народной медицине. Ряд иридоидов, например, логанин и родственные соединения, проявляют противоопухолевую активность. С точки зрения структурного сходства иридоидов с продуктом циклопентааннелирования левоглюкозенона **1**, полученного ранее в нашей лаборатории ^{4,5}, можно отметить наличие таких общих элементов, как цикlopentanовое ядро, сочлененное с пирановым циклом, ацетальный центр, метильные заместители.



иридоид ряда *Da*



1

Учитывая то обстоятельство, что лактонный фрагмент входит в структуру не только иридоидов, но и ряда природных соединений, обладающих противоопухолевым действием, в

плане изучения взаимосвязи структура–цитотоксическая активность мы исследовали возможности трансформации углеводной части аддукта **1** в лактонный фрагмент.

Для исключения осложнения, вызванного, по всей вероятности, наличием кетогруппы, борогидридным восстановлением аддукта **1**, получили смесь спиртов **2a,b** ($\alpha:\beta=2:1$) ⁶ (схема 1).

Для упрощения состава смеси раскрытие 1,6-ангидромостики осуществили только у α -спирта **2a** путем обработки его раствора в Ac_2O действием $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (схема 2).

Эпоксидирование двойной связи в ацетатах **3a,b** провели действием *m*-CPBA в CHCl_3 . Колоночным хроматографированием на SiO_2 из реакционной массы удалось выделить аномерную смесь **4a,b** с выходом 64%. Гидролиз эпоксидов **4a,b** водно-спиртовым раствором KOH привел к образованию оксетанов **5a,b** в соотношении 1:7 ($\alpha:\beta$) (схема 3).

Образование оксетанов **5a,b**, по всей вероятности, протекает вследствие лабильности промежуточного тетраола А, превращающегося в эндиол В за счет значительной сближенности элиминирования третичной гидроксильной группы (схема 4).

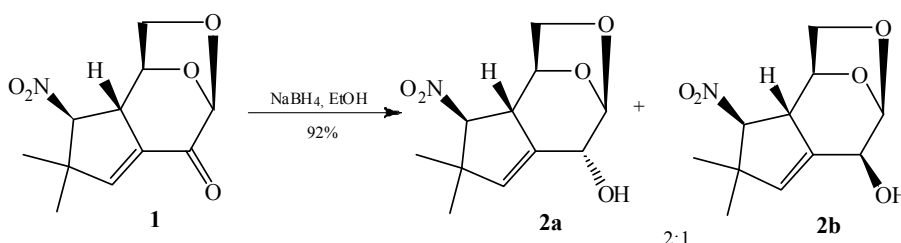


Схема 1

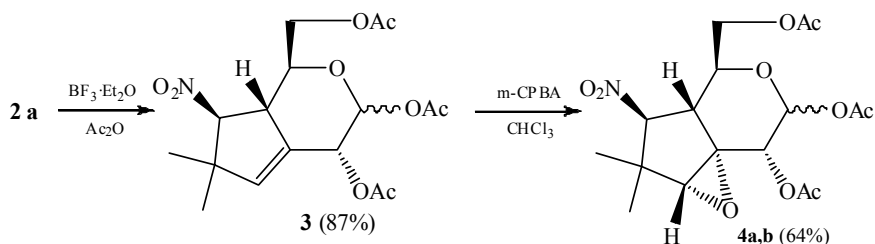


Схема 2

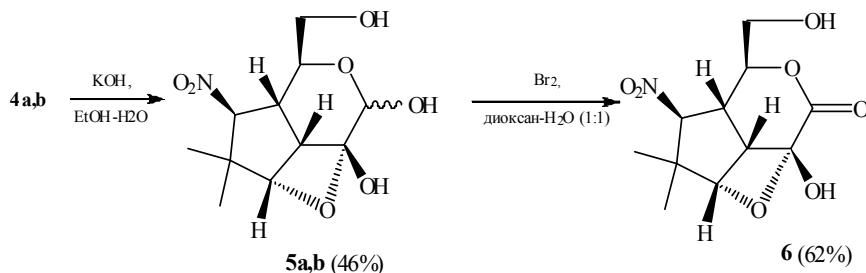


Схема 3

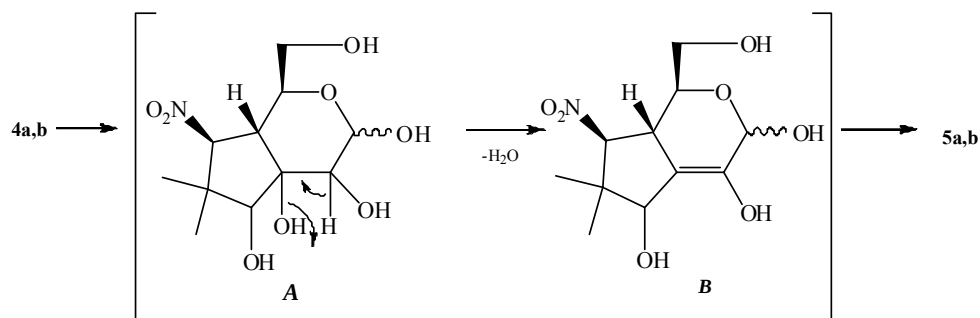


Схема 4

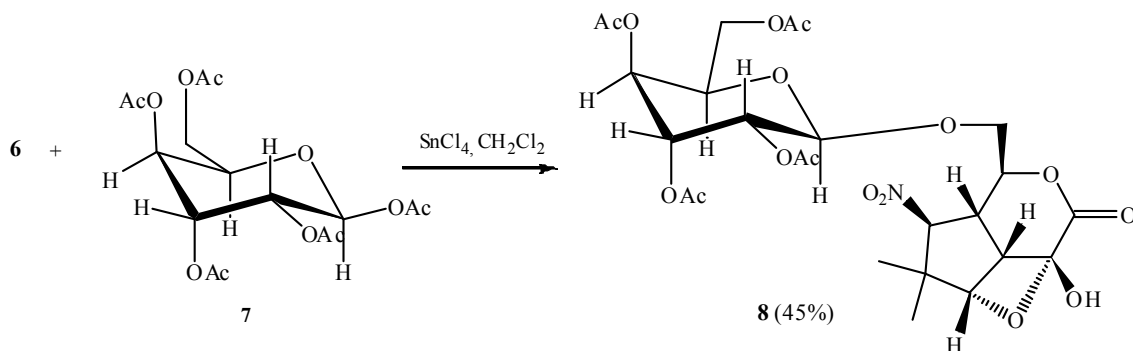


Схема 5

Окислением гидроксильной группы при ацетальном центре действием Br_2 в системе диоксан—вода получили лактон **6** (Схема 3).

Гликозилирование — завершающая стадия получения гликозидных иридоидов. Эта процедура, помимо достижения соответствия прототипу по основному фрагментному составу, перспективна в плане коррекции растворимости и ее влияния на биологические свойства ⁷.

Многие иридоиды, в том числе логанин, имеют β -D-гликопиранозильный радикал, поэтому лактон **6** иридоидного ряда *D* мы гликозилировали пентаацетатом *D*-глюкозы **7**.

Так, обработкой раствора лактона **6** пентаацетатом *D*-глюкозы **7** в присутствии SnCl_4 получили глюкозид **8** с выходом 45% (схема 5).

Таким образом, на основе циклопентаанелированного аддукта **1** синтезирован лактон **8**, обладающий структурой пиранового фрагмента ряда мирмицена, гиббозида и других лактонных иридоидов.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записывали на спектрометре Bruker Avance III 500 MHz (500 МГц) с рабочими частотами 500.13 МГц (^1H) и 125.47 МГц (^{13}C). Элементный анализ проводили на CHNS(O)-анализаторе Евро-2000. ИК спектры снимали на приборах UR-20 и Specord M-80 (в пленке или в вазелиновом масле). Углы оптического вращения измерены на по-

ляриметре Perkin-Elmer-341. Температуры плавления определены на приборе Boetius с визуальным устройством РНМК 05. Для аналитической ТСХ применяли пластины Sorbfil марки ПТСХ-АФ-А, изготовитель ЗАО «Сорбполимер» (г. Краснодар). Колоночная хроматография проведена с использованием силикагеля Macherey-Nagel 60 (размер частиц 0.063–0.2 мм).

(–)-(1*S*,2*R*,3*S*,8*R*)-4,4-Диметил-3-нитро-9,11-диоксатрицикло-[6.2.1.0^{2,6}]ундец-5-ен-7-он (**1**). Получен согласно ⁴.

(1*S*,2*R*,3*S*,7*R*,8*R*)-4,4-Диметил-3-нитро-9,11-диоксатрицикло-[6.2.1.0^{2,6}]ундец-5-ен-7-ол (**2a**) и (1*S*,2*R*,3*S*,7*S*,8*R*)-4,4-диметил-3-нитро-9,11-диоксатрицикло-[6.2.1.0^{2,6}]ундец-5-ен-7-ол (**2b**). К суспензии 0.43 г (1.80 ммоль) аддукта **1** в 20.0 мл EtOH при энергичном перемешивании порциями добавили 0.14 г (3.60 ммоль) NaBH_4 . После окончания реакции (контроль методом ТСХ) добавили 1.0 мл ацетона, реакционную массу упарили, остаток хроматографировали на SiO_2 , получили 0.40 г (92%) спиртов **2a,b** в соотношении 2:1 ($\alpha:\beta$). R_f 0.30 (петролейный эфир-этилацетат, 3:1). **2a**: Спектр ЯМР ^1H в CD_3COCD_3 (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.97 (с, 3H, CH_3), 1.38 (с, 3H, CH_3), 3.49 (дт, 1H, $^3J_{2-3}=9.1$, $^4J_{2-5}=2.0$, $^4J_{2-7}=2.0$, H^2), 3.63 (дд, 1H, $^2J_{10a-10b}=7.1$, $^3J_{10a-1}=4.6$, H^{10a}), 3.83 (д, 1H, $^2J_{10b-10a}=7.1$, H^{10b}), 4.06 (дд, 1H, $^3J_{7-2}=2.0$, $^3J_{7-5}=2.0$, H^7), 4.64 (д, 1H, $^3J_{1-10a}=4.6$, H^1),

4.86 (д, 1H, $^3J_{3-2}=9.1$, H³), 5.19 (с, 1H, H⁸), 5.66 (дд, 1H, $^4J_{5-2}=2.0$, $^3J_{5-7}=2.0$, H⁵). Спектр ЯМР ^{13}C в CD_3COCD_3 (δ , м.д.): 21.87 (CH₃), 27.89 (CH₃), 48.34 (C⁴), 49.37 (C²), 70.93 (C¹⁰), 72.92 (C⁷), 75.31 (C¹), 98.94 (C³), 106.05 (C⁸), 135.07 (C⁵), 136.71 (C⁶). **2b**: Спектр ЯМР ^1H в CD_3COCD_3 (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.96 (с, 3H, CH₃), 1.38 (с, 3H, CH₃), 3.70 (дд, 1H, $^3J_{2-3}=9.1$, $^4J_{2-5}=2.3$, H²), 3.71 (дд, 1H, $^2J_{10a-10b}=7.1$, $^3J_{10a-1}=4.6$, H^{10a}), 3.93 (д, 1H, $^2J_{10b-10a}=7.1$, H^{10b}), 4.16 (д, 1H, $^3J_{7-8}=4.6$, H⁷), 4.65 (д, 1H, $^3J_{1-10a}=4.8$, H^{10a}), 4.86 (д, 1H, $^3J_{3-2}=9.1$, H³), 5.41 (д, 1H, $^3J_{8-7}=4.8$, H⁸), 5.65 (д, 1H, $^4J_{5-2}=2.3$, H⁵). Спектр ЯМР ^{13}C в CD_3COCD_3 (δ , м.д.): 21.59 (CH₃), 27.68 (CH₃), 48.99 (C⁴), 50.55 (C²), 67.89 (C⁷), 71.90 (C¹⁰), 75.37 (C¹), 98.87 (C³), 99.70 (C⁸), 135.75 (C⁶), 139.08 (C⁵). Найдено (%): С 54.72, Н 6.71, N 5.47. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_5$. Вычислено (%): С 54.77, Н 6.27, N 5.81.

(1R,2S,6R,7S,9S)-9-Ацетоксиметил-6,7-диацетокси-3,3-диметил-2-нитро-8-оксабицикло[4.3.0]нон-4-ен (3). К охлажденному до 0 °С раствору 0.200 г (0.83 ммоль) соединения **2a** в 10.0 мл As_2O при перемешивании по каплям добавили 0.140 г (1.67 ммоль) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ в 5.0 мл As_2O . Через 15 мин (контроль методом ТСХ) в реакционную смесь добавили лед и обработали насыщенным раствором NaHCO_3 . После обработки экстрагировали CHCl_3 (3×15.0 мл), сушили над CaCl_2 , органический слой упарили, остаток хроматографировали на SiO_2 , получили 0.20 г (87%) соединение **3**. Масло. R_f 0.50 (петролейный эфир–этилацетат, 1:1). Спектр ЯМР ^1H в CDCl_3 (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.0 (с, 3H, CH₃), 1.59 (с, 3H, CH₃), 2.0 (с, 3H, CH₃), 2.10 (с, 3H, CH₃), 2.12 (с, 3H, CH₃), 4.19 (дд, 1H, $^3J_{1'-9}=4.8$, $^2J_{1'-10b}=7.3$, H^{1'a}), 4.58 (д, 1H, $^3J_{9-1'a}=4.8$, H⁹), 4.68 (д, 1H, $^2J_{1'b-1'a}=7.3$, H^{1'b}), 5.42 (д, 1H, $^3J_{6-7}=4.1$, H⁶), 5.52 (д, 1H, $^3J_{2-1}=8.3$, H²), 5.59 (уз.м, 1H, H⁴), 6.34 (д, 1H, $^3J_{7-6}=4.1$, H⁷). Спектр ЯМР ^{13}C в CDCl_3 (δ , м.д.): 21.75, 21.92, 22.27 (OCOCH_3), 24.24 (CH₃), 29.45 (CH₃), 50.12 (C¹), 50.81 (C³), 66.21 (C^{1'}), 69.05 (C⁹), 74.24 (C⁶), 89.94 (C²), 97.35 (C⁷), 130.65 (C⁵), 132.0 (C⁴), 170.0, 170.96 и 171.71 (OCOCH_3). Найдено (%): С 52.78, Н 6.31, N 3.15. $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_9$. Вычислено (%): С 52.98, Н 6.02, N 3.63.

(+)-(1R,2S,4R,5S,6R,7R,9S)-9-Ацетоксиметил-6,7-диацетокси-3,3-диметил-2-нитро-4,5-эпокси-8-оксабицикло[4.3.0]нонан (4a) и (-)-(1R,2S,4R,5S,6R,7S,9S)-9-ацетоксиметил-6,7-диацетокси-3,3-диметил-2-нитро-4,5-эпокси-8-оксабицикло[4.3.0]нонан

(4b). К перемешиваемому раствору 0.58 г (2.50 ммоль) соединения **3** в CHCl_3 добавили небольшими порциями 0.26 г (1.50 ммоль) *m*-CPBA. Через 3 дня (контроль методом ТСХ) реакционную смесь обработали насыщенным раствором NaHCO_3 , сушили над CaCl_2 , органический слой упарили, остаток хроматографировали на SiO_2 , получили 0.38 г (64%) соединения **4a,b**.

4a: Масло. R_f 0.3 (петролейный эфир–этилацетат, 1:1). $[\alpha]_D^{20} + 8.1^\circ$ (с 1.0, CHCl_3). ЯМР ^1H в CDCl_3 (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.9 (с, 3H, CH₃), 1.41 (с, 3H, CH₃), 2.0–2.2 (м, 9H, COCH_3), 3.1 (м, 1 H, $J=7.1$, 10.9, H^{1'b}), 3.90 (дд, 1H, $J=8.7$, H²), 4.1 (м, 2H, H⁹, H^{1'a}), 5.3 (д, 1H, $J=3.7$, H⁶), 6.41 (д, 1H, H⁷). Спектр ЯМР ^{13}C в CDCl_3 (δ , м.д.): 20.57, 20.88 (CH₃), 20.77, 22.03, 22.16 (COCH_3), 39.72 (C³), 44.73 (C¹), 64.07 (C⁵), 65.71 (C⁴), 66.47 (C^{1'}), 73.72 (C⁶), 77.22. (C⁹), 89.78 (C⁷), 92.30 (C²), 168.92, 169.58, 169.99 (C=O). **4b**: Масло. R_f 0.4 (петролейный эфир–этилацетат, 1:1). $[\alpha]_D^{20} - 28.1^\circ$ (с 1.0, CHCl_3). ЯМР ^1H в CDCl_3 (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.95 (с, 3H, CH₃), 1.45 (с, 3H, CH₃), 2.0, 2.2 и 2.5 (м, 9H, COCH_3), 3.95 (м, 1 H, $J=7.1$, 10.9, H^{1'b}), 4.15 (дд, 1H, $J=8.7$, H²), 4.19 (м, 2H, H⁹, H^{1'a}), 5.42 (д, 1H, $J=3.7$, H⁶), 6.4 (д, 1H, H⁷). Спектр ЯМР ^{13}C в CDCl_3 (δ , м.д.): 18.49 (CH₃), 20.30, 20.47, 20.96 (COCH_3), 22.07 (CH₃), 43.71 (C³), 43.03 (C¹), 62.28 (C⁵), 63.95 (C⁴), 64.19 (C^{1'}), 64.42 (C⁶), 69.54. (C⁹), 89.14 (C⁷), 90.29 (C²), 169.24, 169.67, 170.06 (C=O). ИК-спектр (ν , см⁻¹): 2976, 2868, 1755, 1552, 1371, 1228, 1118. Найдено (%): С 50.67, Н 5.66, N 5.65. $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_{10}$. Вычислено (%): С 50.87, Н 5.78, N 3.49.

(1R,2S,4S,5S,6R,7S,9S)-9-Гидроксиметил-6,7-дигидрокси-3,3-диметил-2-нитро-4,6-эпокси-8-оксабицикло[4.3.0]нонан (5a) и (1R,2S,4S,5S,6R,7R,9S)-9-гидроксиметил-6,7-дигидрокси-3,3-диметил-2-нитро-4,6-эпокси-8-оксабицикло[4.3.0]нонан (5b). К раствору 0.74 г (1.85 ммоль) смеси эпоксидов **4a,b** в 10.0 мл системы $\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$ (2:1) добавили при 0 °С раствор, состоящий из 0.20 г KOH , 1.0 мл H_2O и 2.0 мл EtOH . Через 30 мин (контроль методом ТСХ) реакционную смесь нейтрализовали 10%-ным раствором HCl до pH 7, экстрагировали этилацетатом (5 × 10.0 мл), объединенные органические слои промыли насыщенным раствором NaCl , сушили над MgSO_4 , органический слой упарили, остаток хроматографировали на SiO_2 , выделили 0.18 г (46%) соединений **5a,b** в соотношении 1:7 ($\alpha:\beta$). Кристаллы. $T_{\text{пл}} = 165^\circ\text{C}$. R_f 0.47 (этилацетат). Спектр ЯМР ^1H в CD_3OD (δ , м.д.,

$J/\text{Гц}$) **5a[5b]**: 0.83 (с, 3H, CH₃), 1.25 (с, 3H, CH₃), 3.19 (дд, 1H, $^3J_{5-1}=9.4$, $^3J_{5-4}=5.5$, H⁵), 3.63 (д, 2H, $^3J_{1'-9}=4.1$, H^{1'a}, H^{1'b}), 3.69 (дд, 1H, $^3J_{1-5}=9.4$, $^3J_{1-2}=8.8$, H¹), 4.26 (т, 1H, $^3J_{9-1'}=4.1$, H⁹), 4.32 (д, 1H, $^3J_{4-5}=5.5$, H⁴) [3.92 (д, 1H, $^3J_{4-5}=5.8$, H⁴)], 4.63 (д, 1H, $^3J_{2-1}=8.8$, H²) [4.81 (д, 1H, $^3J_{2-1}=8.9$, H²)], 5.18 (с, 1H, H⁷), [4.80 (с, 1H, H⁷)]. Спектр ЯМР ^{13}C в CD₃OD (δ , м.д.) **5a[5b]**: 20.27 (CH₃), 21.04 (CH₃), 49.62 [50.12] (C³), 50.99 [51.41] (C¹), 50.83 [56.19] (C⁵), 65.48 (C^{1'}), 87.80 [87.74] (C⁹), 89.81 [83.98] (C⁴), 97.24 [96.88] (C²), 100.89 [101.64] (C⁷), 116.37 [112.61] (C⁶). Найдено (%): С 48.19, Н 6.35, N 5.26. C₁₁H₁₇NO₇. Вычислено (%): С 48.00, Н 6.23, N 5.09.

(+)-(1R,2R,5S,7R,9R)-6-Гидрокси-9-гидроксиметил-3,3-диметил-2-нитро-4,6-эпокси-8-оксабицикло[4.3.0]нонан-7-он (6). К раствору 0.10 г (0.38 ммоль) лактолов **5a,b** в 5.0 мл системы 1,4-диоксан:H₂O (1:1) добавили 0.02 мл Br₂ (0.38 ммоль). Через 3 дня (контроль по ТСХ) реакционную смесь экстрагировали этилацетатом (3 × 15.0 мл), объединенные органические слои промыли насыщенным раствором Na₂SO₃, сушили MgSO₄, органический слой упарили, остаток хроматографировали на SiO₂, выделили 0.06 г (62%) соединения **6**. Кристаллы. $T_{\text{пл}} = 138^\circ\text{C}$. R_f 0.4 (петroleumный эфир-этилацетат, 1:1). $[\alpha]_D^{20} +13.1^\circ$ (с 2.6, Me₂CO). Спектр ЯМР ^1H в CD₃OD (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.97 (с, 3H, CH₃), 1.32 (с, 3H, CH₃), 3.63 (д, 1H, $^3J_{5-4}=6.8$, H⁵), 3.65 (д, 2H, $^3J_{1'-9}=4.7$, H^{1'a}, H^{1'b}), 3.85 (д, 1H, $^3J_{1-2}=9.6$, H¹), 4.32 (т, 1H, $^3J_{1'-9}=4.7$, H⁹), 4.58 (д, 1H, $^3J_{4-5}=6.8$, H⁴), 4.72 (д, 1H, $^3J_{2-1}=9.6$, H²). Спектр ЯМР ^{13}C в CD₃OD (δ , м.д.): 19.91 (CH₃), 21.37 (CH₃), 49.68 (C³), 51.88 (C¹), 52.42 (C⁵), 64.81 (C^{1'}), 87.37 (C⁴), 88.21 (C⁹), 95.16 (C²), 107.13 (C⁶), 171.59 (C⁷). Масс-спектр, m/z : 274 [MH⁺], 272 [MH⁻]. Найдено

(%): С 48.58, Н 5.17, N 5.98. C₁₁H₁₅NO₇. Вычислено (%): С 48.35, Н 5.53, N 5.13.

(1'R,2'R,5'S,7'R,9'R)-1-O-(5-гидрокси-2-гидроксиметил-8,8-диметил-9-нитро-5,7-эпокси-3-оксабицикло[4.3.0]нон-4-онил)-тетраацетил-D-глюкоза (8). К охлажденному до 0 °С раствору 0.01 г (0.04 ммоль) лактона **6** в 5.0 мл хлористого метилена добавили 0.02 г (0.04 ммоль) пентаацетата D-глюкозы **7**. Смесь перемешивали при комнатной температуре до исчезновения исходного лактона (контроль методом ТСХ). Затем растворитель упарили, остаток хроматографировали на SiO₂, получили 0.01 г (45%) гликозида **8**. Масло. R_f 0.47 (петroleumный эфир-этилацетат, 1:1). ЯМР ^1H в CDCl₃ (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.02 (с, 3H, CH₃), 1.43 (с, 3H, CH₃), 2.04 (с, 3H, CH₃), 2.06 (с, 3H, CH₃), 2.11 (с, 3H, CH₃), 2.14 (с, 3H, CH₃), 3.72 (дд, 1H, $^3J_{6-10}=9.3$, $^3J_{6-7}=7.3$, H⁶), 3.79 (м, 1H, H^{5'}), 3.81 (дд, 2H, $^2J_{1b-1a}=10.4$, $^3J_{1b-2}=3.2$, H^{1b}), 3.89 (дд, 1H, $^3J_{10-9}=9.3$, $^3J_{10-6}=9.3$, H¹⁰), 4.06 (дд, 2H, $^2J_{1a-1b}=10.4$, $^3J_{1a-2}=3.2$, H^{1a}), 4.16 (м, 2H, H^{6'a}, H^{6'b}), 4.41 (дд, 1H, $^3J_{2-1a}=3.2$, $^3J_{2-1b}=3.2$, H²), 4.52 (д, 1H, $^3J_{7-6}=7.3$, H⁷), 4.58 (д, 1H, $^3J_{9-10}=9.3$, H⁹), 4.65 (д, 1H, $^3J_{1'-2'}=7.9$, H^{1'}), 5.04 (дд, 1H, $^3J_{2'-3'}=9.7$, $^3J_{2'-1'}=7.9$, H^{2'}), 5.13 (дд, 1H, $^3J_{4'-5'}=9.7$, $^3J_{4'-3'}=9.7$, H^{4'}), 5.27 (дд, 1H, $^3J_{3'-4'}=9.7$, $^3J_{3'-2'}=9.7$, H^{3'}). ЯМР ^{13}C в CDCl₃ (δ , м.д.): 19.73 (CH₃), 20.48 (CH₃), 20.58 (CH₃), 20.65 (CH₃), 20.66 (CH₃), 20.98 (CH₃), 48.48 (C⁸), 51.03 (C⁶), 51.54 (C¹⁰), 60.42 (C^{6'}), 67.93 (C^{4'}), 71.30 (C^{2'}), 71.88 (C¹), 72.01 (C^{5'}), 72.07 (C^{3'}), 84.45 (C²), 86.17 (C⁷), 93.70 (C⁹), 100.48 (C^{1'}), 105.54 (C⁵), 169.36 (C=O), 171.03 (C=O), 170.11 (C=O), 170.79 (C=O), 171.23 (C=O). Найдено (%): С 51.72, Н 5.71, N 1.98. C₂₅H₃₃NO₁₆. Вычислено (%): С 51.91, Н 5.86, N 2.33.

Литература

1. Sanchez-Fernandez E.M. Sintesis estereoselectivas de terpenoides bioactivos via procesos radicalarios.— Granada, 2006.— 252 p.
2. Marco-Contelles J., Ruiz-Caro J. Iridoids from carbohydrates via Pauson — Khand reaction: Synthesis of advanced highly oxygenated cyclopentane-annulated pyranosides from D-glucal derivatives // J.Org. Chem.— 1999.— V.64, №22.— Pp.8302-8310.
3. Файзуллина Л.Х., Исакова М.М., Салихов Ш.М., Сафаров М.Г., Валеев Ф.А. Гликозаминиды на основе левоглюкозенона // ЖОрХ.— 2011.— Т.47, №11.— С.1712-1715.

References

1. Sanchez-Fernandez E.M. [Sintesis estereoselectivas de terpenoides bioactivos via procesos radicalarios]. Granada, 2006, 252 p.
2. Marco-Contelles J., Ruiz-Caro J. [Iridoids from carbohydrates via Pauson — Khand reaction: Synthesis of advanced highly oxygenated cyclopentane-annulated pyranosides from D-glucal derivatives]. J.Org. Chem., 1999, vol.64, no.22, pp.8302-8310.
3. Faizullina L.K., Salikhov S.M., Valeev F.A., Isakova M.M., Safarov M.G. [Glucosaminides proceeding from levoglycosenone]. Russian Journal of Organic Chemistry, 2011, vol.47, no.11, pp.1750-1754.

4. Цыпышева И.П., Валеев Ф.А., Калимуллина Л.Х., Спирихин Л.В., Сафаров М.Г. Циклопентааннелирование α -бром- и α -иодпроизводных левоглюкозенона 2,2-диметил-1,3-динитропропаном // ЖОрХ.— 2003.— Т.39, №7.— С. 1119-1120.
5. Valeev F.A., Salikhov Sh.M., Shitikova O.V., Tsypysheva I.P., Kalimullina L.Kh., Safarov M.G. Synthesis of 2-amino derivatives of levoglucosenone // Chemistry of Natural Compounds.— 2004.— Т.40, №6.— С.521-525.
6. Файзуллина Л.Х., Сафаров М.Г., Загреева И.А., Спирихин Л.В., Валеев Ф.А. Некоторые превращения продукта циклопентааннелирования левоглюкозенона // Бутлеровские сообщения.— 2009.— Т.13, №3.— С.1-6.
7. Кочетков Н.К., Бочков А.Ф., Дмитриев Б.А. Химия углеводов.— М.: Химия, 1967.— 288 с.
8. Биктагиров И.М., Каримова Р.Д., Файзуллина Л.Х., Валеев Ф.А. Направленный синтез гликозидов иридоидного типа на основе левоглюкозенона // Бутлеровские сообщения.— 2017.— Т.50, №6.— С.18-21.
4. Tsypysheva I.P., Valeev F.A., Spirikhin L.V., Kalimullina L.Kh., Safarov M.G. [Cyclopentane ring fusion to α -iodo and α -bromo levoglucosenone derivatives with 2,2-dimethyl-1,3-dinitropropane]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2003, vol.39, no.7, pp.1055-1056.
5. Valeev F.A., Salikhov Sh.M., Shitikova O.V., Tsypysheva I.P., Kalimullina L.Kh., Safarov M.G. [Synthesis of 2-amino derivatives of levoglucosenone]. *Chemistry of Natural Compounds*, 2004, vol.40, no.6, pp.521-525.
6. Fayzullina L.Kh., Safarov M.G., Zagreeva I.A., Spirikhin L.V., Valeev F.A. *Nekotorye prevrashcheniya produkta tsiklopentaannelirovaniya levoglyukozenona* [Some transformations of the cyclopentaannulation product of levoglucosenone]. *Butlerovskie soobshcheniya* [Butlerov Communications], 2009, vol.13, no.3, pp.1-6.
7. Kochetkov N.K., Bochkov A.F., Dmitriev B.A. *Khimiya uglevodov* [Chemistry of carbohydrates]. Moscow, Khimiya Publ., 1967, 288 p.
8. Biktagirov I.M., Karimova R.D., Fayzullina L.Kh., Valeev F.A. *Napravlennyi sintez glikozidov iridoidnogo tipa na osnove levoglyukozenona* [Directed synthesis of iridoid type glycosides based on levoglucosenone]. *Butlerovskie soobshcheniya* [Butlerov Communications], 2017, vol.50, no.6, pp.18-21.

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

СИНТЕЗ ЭТИЛ 4-ГИДРОКСИПЕНТ-2-ИНОАТА

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

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

SYNTHESIS OF 4-HYDROXYPENT-2-INOATE

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

Взаимодействием литийпроизводного этилового эфира пропиоловой кислоты, генерированного действием литийдиизопропиламида, с уксусным альдегидом в тетрагидрофуране при $(-78)^\circ\text{C}$ получены этил 4-гидроксипент-2-иноат, этил (2*Z*)-2-(диизопропиламино)-4-оксоекс-2-ен-5-иноат и этил (2*E*)-3-(диизопропиламино)акрилат в различных соотношениях. Проведение реакции действием *n*-бутиллития без диизопропиламина в смеси ТГФ–диэтиловый эфир–пентан при $(-100)^\circ\text{C}$ привело к получению целевого этил 4-гидроксипент-2-иноата с выходом 60%.

Ключевые слова: ацетальдегид; диизопропиламид лития; реакции конденсации; синтез; этилпропионат; этил 4-гидроксипент-2-иноат.

Interaction of ethyl propiolate lithium derivative generated by the action of lithium diisopropylamide, with acetaldehyde depending upon the reaction conditions leads to the mixture of ethyl 4-hydroxy-pent-2-ynoate, ethyl (2*Z*)-2-(diisopropylamino)-4-oxohexyl-2-ene-5-ynoate and ethyl (2*E*)-3-(diisopropylamino)acrylate in various ratios. Carrying out the reaction by the action of *n*-butyllithium without diisopropylamine in a THF – diethyl ether – pentane mixture at $(-100)^\circ\text{C}$ led to the target ethyl 4-hydroxypent-2-inoate in 60% yield.

Key words: acetaldehyde; condensation reactions; ethyl propiolate; ethyl 4-hydroxypent-2-inoate; lithium diisopropylamide, synthesis.

Работа выполнена по теме №АААА-А20-120012090021-4 госзадания УФИХ УФИЦ РАН.

The work was done with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of Russia within the basic part of the state task in the field of scientific activity (reg. no. АААА-А20-120012090021-4).

В ряду антибиотиков *beta*-лактамового ряда представители карбапенемов известны как наиболее эффективные и низкотоксичные антибиотики широкого спектра действия^{1,2}.

В синтезе карбапенемов одним из основных блоков является бициклический предшественник **2** (схема 1), для построения которого разработаны различные подходы^{3–6}, в т.ч. внутримолекулярная N–C-циклизация боковой цепи, содержащей ацетиленовую двойную связь⁷.

Ранее нами был осуществлен синтез азетидинового блока **3** на основе пропаргилового спирта⁸. С целью получения нового ацетиленового блока **4**, содержащего более подходя-

щую карбоксильную группу и необходимого в запланированных нами подходах к карбапенемам, мы исследовали реакции литийпроизводного этилпропиолата, генерируемого в ТГФ при $(-78)^\circ\text{C}$ действием диизопропиламида лития (LDA), с ацетальдегидом. При этом наряду с основным продуктом **4** были выделены минорные соединения **5** и **6** (схема 2).

Попытка наработки гидроксиэфира **4** в вышеуказанных условиях приводила с низким выходом к сумме различающихся соотношением соединений **4–6**. Селективность была достигнута использованием для генерирования литийпроизводного этилпропиолата раствора *n*-BuLi без добавления диизопропиламина и проведением реакции при $(-100)^\circ\text{C}$ в смеси

Дата поступления 05.08.21

ТГФ-диэтиловый эфир-пентан ⁹, реакцию массу разлагали добавлением Me_3SiCl , выход целевого соединения **4** составил ~60% (схема 2).

Таким образом, был получен ценный блок для построения боковой цепи 1-метилкарбапенемов с приемлемым выходом. Следует отметить, что кроме целевого соединения **4** представляет интерес также функционализированный енинон **5**, прежде всего скрытым синтетическим потенциалом.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре «Shimadzu IR Prestige-21» в пленке или вазелиновом масле. Спектры ЯМР записаны на спектрометре Bruker AVANCE-500 [рабочие частоты 500.13 (^1H) и 125.77 МГц (^{13}C)] в CDCl_3 или ацетон- d_6 , в спектре ЯМР ^{13}C за внутренний стандарт принято значение сигналов CDCl_3 , ацетон- d_6 (C 77.00 и 28.83 м.д.), в спектре ЯМР ^1H за внутренний стандарт принято значение сигналов остаточных протонов в CDCl_3 , ацетон- d_6 (H 7.27 и 2.07 м.д.). Элементный анализ выполнен на CHNS-анализаторе «Euro-EA 3000». 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. Протекание реакций контролировали методом ТСХ на пластинках «Sorbfil» (Россия) с обнаружением веществ с помощью 10%-ного раствора анисового альдегида в этаноле с добавкой серной кислоты или щелочным раствором KMnO_4 . Продукты реакции выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле фирмы Macherey-Nagel (30-60 г адсорбента на 1.0 г вещества).

Взаимодействие Li-производного этилпропиолата с ацетальдегидом.

1) К охлажденному до $(-78)^\circ\text{C}$ раствору 0.85 мл (6.10 ммоль) $i\text{-Pr}_2\text{NH}$ в 10 мл безводного ТГФ при перемешивании добавляли 4.96 мл (6.1 ммоль) 1.24 М раствора BuLi в гексане, реакцию смесь перемешивали 30 мин при $(-30)^\circ\text{C}$, затем массу снова охлаждали до $(-78)^\circ\text{C}$ и по каплям добавляли раствор 0.5 г (5.1 ммоль) этилпропиолата в 5 мл абсолютного ТГФ, реакцию смесь перемешивали 10 мин при $(-78)^\circ\text{C}$ и 30 мин при $(-20)^\circ\text{C}$. Затем массу снова охлаждали до

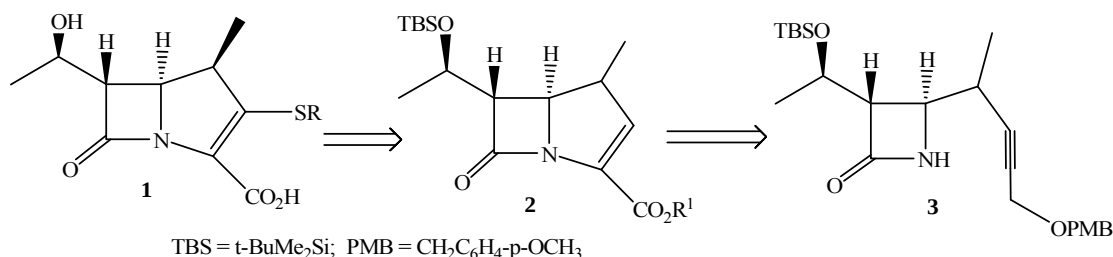


Схема 1

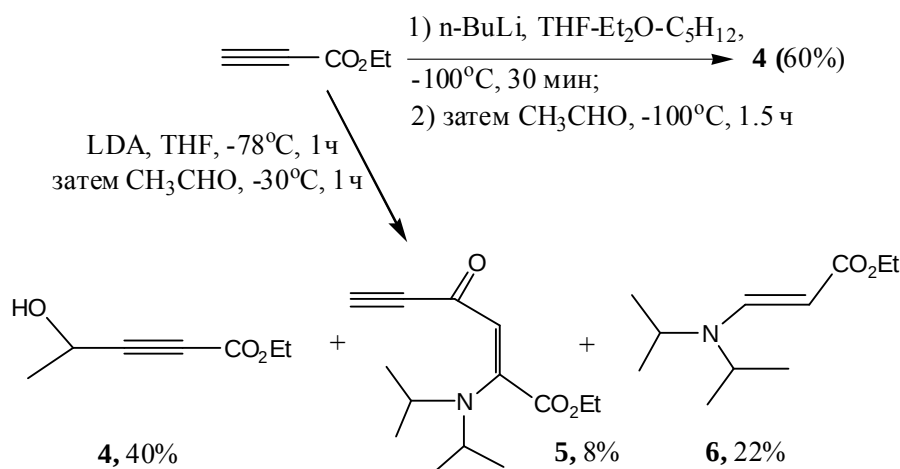


Схема 2

(–78) °C и добавляли по каплям раствор 0.34 мл (6.1 ммоль) ацетальдегида, реакционную смесь перемешивали 30 мин при (–78) °C, затем 1 ч при (–40) °C, разлагали добавлением 3–4 мл насыщенного раствора NH₄Cl, ТГФ упарили. Продукт экстрагировали CH₂Cl₂ (3 × 10 мл), объединенные экстракты сушили MgSO₄, упарили, остаток делили колоночной хроматографией на SiO₂. Получили 0.30 г (40%) соединения **4**, 90 мг (8%) амида **5** и 0.13 г (22%) акриламида **6**.

2) К раствору 0.3 г (3.06 ммоль) этилпропиолата в 10 мл смеси ТГФ–диэтиловый эфир–пентан (4:1:1), охлажденной до (–100) °C, по каплям прибавляли 2.7 мл (3.3 ммоль) 1.24 М раствора *n*-BuLi в гексане, реакционную массу перемешивали 10 мин при этой температуре. Затем к смеси добавляли по каплям 0.18 мл (3.3 ммоль) ацетальдегида и перемешивали 30–40 мин при (–120) °C, добавляли 1.7 г (4.5 ммоль) Me₃SiCl, перемешивали 5 мин, температуру довели до комнатной. Реакционную массу промывали водой, органический слой сушили MgSO₄, упарили растворители, остаток хроматографировали на колонке с SiO₂ (элюент – петролейный эфир–этилацетат, 4:1), выделили 0.23 г (60%) соединения **4**.

Этил 4-гидроксипент-2-иноат (4). Бесцветное масло. ИК спектр, ν , см^{–1}: 3409, 2987, 2940, 2245, 1714, 1466, 1449, 1395, 1369, 1253, 1125, 1064, 1020, 980, 896, 860, 752. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д.): 1.27 т (3H, CH₃, *J* 7.1 Гц), 1.48 д (3H, C⁵H₃, *J* 6.7 Гц), 3.10 уш.с (1H, OH), 4.20 к (2H, OCH₂, *J* 7.1 Гц), 4.61 к (1H, *J* C⁴H, 6.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м.д.): 13.94 (1C, CH₃), 23.18 (1C, C⁵H₃),

57.81 (1C, C⁴), 62.23 (1C, OCH₂), 75.56 (1C, C²), 88.74 (1C, C³), 153.63 (1C, C¹). Масс-спектр (ХИ, 250 °C), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 143 (33) [M + H]⁺, 184 (100) [M + MeCN]⁺. Найдено, %: C 58.89; H 7.16. C₇H₁₀O₃. Вычислено, %: C 59.14; H 7.09.

Этил (2Z)-2-(диизопропиламино)-4-оксогекс-2-ен-5-иноат (5). ИК спектр, ν , см^{–1}: 3252, 2954, 2854, 2094, 1737, 1607, 1506, 1456, 1394, 1385, 1378, 1374, 1338, 1222, 1187, 1151, 1123, 1017, 903, 787. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д.): 1.33 т (3H, *J* 7.1 Гц, CH₃), 1.32 д (12H, *J* 6.7 Гц, CH₃), 2.86 с (1H, C⁶H), 3.73 кв (2H, *J* 6.7 Гц, NCH), 4.36 к (2H, *J* 6.9 Гц, OCH₂), 5.35 с (1H, =C³H). Спектр ЯМР ¹³C (ацетон-d₆, δ , м.д.): 13.73 (1C, CH₃), 19.92 (4C, CH₃), 47.35 (1C, NCH), 54.18 (1C, NCH), 62.40 (1C, OCH₂), 73.65 (1C, C⁶), 84.34 (1C, C⁵), 96.95 (1C, C³), 153.13 (1C, C²), 165.38 (1C, C¹), 170.15 (1C, C⁴). Масс-спектр (ХИ, 250 °C), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 252 (100) [M + H]⁺.

Этил (2E)-3-(диизопропиламино)акрилат (6). ИК спектр, ν , см^{–1}: 2973, 2963, 2933, 2871, 286, 1696, 1604, 1465, 1458, 1386, 1370, 1346, 1317, 1273, 1245, 1187, 1132, 1096, 1050, 1016, 995, 709. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д.): 1.14 д (12H, *J* 6.6 Гц, CH₃), 1.19 т (3H, *J* 7.0 Гц, CH₃), 3.59 м (2H, NCH), 4.39 к (2H, *J* 7.1 Гц, OCH₂), 4.60 д (1H, *J* 13.2 Гц, =C²H), 7.49 с (1H, *J* 13.1 Гц, =C³H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м.д.): 14.66 (1C, CH₃), 21.10, 21.52, 22.58 и 23.65 (4C, CH₃), 47.41 и 47.85 (2C, NCH), 58.63 (1C, OCH₂), 81.27 (1C, C³), 147.10 (1C, C²), 170.12 (1C, C¹). Масс-спектр (ХИ, 250 °C), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 200 (100) [M + H]⁺.

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

Литература

1. Southgate R. The synthesis of natural *P*-lactam antibiotics // *Contemp. Org. Synth.*— 1994.— V.1, №6.— Pp.417-431.
2. Zhanel G.G., Wiebe R., Dilay L., Thomson K., Rubinstein E., Hoban D.J., Noreddin A.M., Karlowsky J.A. Comparative review of the carbapenems // *Drugs.*— 2007.— V.67, №7.— Pp.1027-1052.
3. Singh G.S. *Beta*-lactams in the new millennium. Part-I: monobactams and carbapenems // *Mini-Rev. Med. Chem.*— 2004.— V.4, №1.— Pp. 69-92.
4. Berks A.H. Preparations of two pivotal intermediates for the synthesis of 1- β -methyl carbapenem antibiotics // *Tetrahedron.*— 1996.— V.52, №2.— Pp.331-375.
5. Sunagawa M., Matsumura H., Inoue T., Fukasawa M., Kato M. A novel carbapenem

References

1. Southgate R. [The synthesis of natural *P*-lactam antibiotic]. *Contemp. Org. Synth.*, 1994, vol.1, no.6, pp. 417-431.
2. Zhanel G.G., Wiebe R., Dilay L., Thomson K., Rubinstein E., Hoban D.J., Noreddin A.M., Karlowsky J.A. [Comparative review of the carbapenems]. *Drugs*, 2007, vol.67, no.7, pp.1027-1052.
3. Singh G.S. [*Beta*-lactams in the new millennium. Part-I: monobactams and carbapenems]. *Mini-Rev. Med. Chem.*, 2004, vol.4, no.1, pp.69-92.
4. Berks A.H. [Preparations of two pivotal intermediates for the synthesis of 1- β -methyl carbapenem antibiotics]. *Tetrahedron*, 1996, vol.52, no.2, pp. 331-375.
5. Sunagawa M., Matsumura H., Inoue T., Fukasawa M., Kato M. [A novel carbapenem

- antibiotic, SM-7338 structure-activity relationships // *J. Antibiot.*— 1990.— V.43, №5.— Pp.519-532.
6. Hiraishi T., Miyata A., Hara T., Araake M., Ogawa H. Bactericidal activity of biapenem against various bacteria // *Jpn. J. Antibiot.*— 2001.— V.54, №12.— Pp.581-595.
 7. Jiang B., Tian H., Huang Z.-G., Xu M. Successive Copper(I)-Catalyzed Cross-Couplings in One Pot: A Novel and Efficient Starting Point for Synthesis of Carbapenems // *Org. Lett.*— 2008.— V.10, №13.— Pp.2737-2740.
 8. Хасанова Л.С., Валиуллина З.Р., Галеева А.М., Егоров В.А., Гималова Ф.А. Новый азетидиновый блок для карбапенемов // *ЖОрХ.*— 2019.— Т.55, №3.— С.438-441.
 9. Midland M.M., Tramontano A., Cable J.R. Synthesis of Alkyl 4-Hydroxy-2-alkynoates // *J. Org. Chem.*— 1980.— V.45, №1.— Pp.28-29.
 6. Hiraishi T., Miyata A., Hara T., Araake M., Ogawa H. [Bactericidal activity of biapenem against various bacteria]. *Jpn. J. Antibiot.*, 2001, vol.54, no.12, pp.581-595.
 7. Jiang B., Tian H., Huang Z.-G., Xu M. [Successive Copper(I)-Catalyzed Cross-Couplings in One Pot: A Novel and Efficient Starting Point for Synthesis of Carbapenems]. *Org. Lett.*, 2008, vol.10, no.13, pp.2737-2740.
 8. Khasanova L.S., Valiullina Z.R., Galeeva A.M., Egorov V.A., Gimalova F.A. [New azetidinone building block for carbapenems]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2019, vol.55, no.3, pp.377-380.
 9. Midland M.M., Tramontano A., Cable J.R. [Synthesis of Alkyl 4-Hydroxy-2-alkynoates]. *J. Org. Chem.*, 1980, vol.45, no.1, pp.28-29.

А. М. Габдуллин (асп.)¹, Р. Н. Кадикова (к.х.н., с.н.с.)¹, И. Р. Рамазанов (д.х.н., проф., в.н.с.)^{1,2}

СЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ (*E*)-ХЛОРВИНИЛСУЛЬФИДОВ РЕАКЦИЕЙ ХЛОРТИОЛИРОВАНИЯ 2-АЛКИНИЛАМИНОВ С ПОМОЩЬЮ МЕТАНСУЛЬФОНИЛХЛОРИДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ХЛОРИДА НИОБИЯ(V) И МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МАГНИЯ

¹ Институт нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук, лаборатория каталитического синтеза
450075, г. Уфа, пр. Октября 141; e-mail: saogabdullinsao@gmail.com, kadikritan@gmail.com,
ilfir.ramazanov@gmail.com

² Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра газохимии и моделирования химико-технологических процессов
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: ilfir.ramazanov@gmail.com

A. M. Gabdullin¹, R. N. Kadikova¹, I. R. Ramazanov^{1,2}

SELECTIVE SYNTHESIS OF NITROGEN-CONTAINING (*E*)-CHLOROVINYL SULFIDES BY CHLOROTHIOLATION OF 2-ALKYNYL AMINES WITH METHANESULFONYL CHLORIDE UNDER THE ACTION OF NIOBIUM(V) CHLORIDE AND METALLIC MAGNESIUM

¹ Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141, Prospekt Oktyabrya Str., 450075, Ufa, Russia; e-mail: saogabdullinsao@gmail.com,
kadikritan@gmail.com, ilfir.ramazanov@gmail.com

² Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; e-mail: ilfir.ramazanov@gmail.com

Установлено, что реакция 4-(нон-2-ин-1-ил)-морфолина с 3 эквив. метансульфонилхлорида в присутствии 3 эквив. металлического Mg и 4 эквив. NbCl₅ в смеси двух растворителей - бензола и хлористого метилена (1:1), сопровождается образованием продукта хлортиолирования тройной связи - (*E*)-4-(2-хлор-3-(метилтио)-нон-2-ен-1-ил)морфолина - с выходом 18%. Реакция 4-(нон-2-ин-1-ил)морфолина с 3 эквив. метансульфонилхлорида в присутствии хлорида ниобия(V) и металлического магния в смеси бензола и 1,2-диметоксизтана (1:1) приводит к исключительному образованию продукта восстановления тройной связи - (*Z*)-4-(нон-2-ен-1-ил)морфолина. В результате исследования разработан регио- и стереоселективный метод получения азотсодержащих (*E*)-β-хлорвинилсульфидов на основе превращения 2-алкиниламинов под действием метансульфонилхлорида в

It was found that the reaction of 4-(non-2-yn-1-yl)morpholine with 3 equiv. methanesulfonyl chloride in the presence of 3 equiv. metallic Mg and 4 equiv. NbCl₅ in a mixture of two solvents - benzene and methylene chloride (1:1), accompanied by the formation of a triple bond chlorothiolation product - (*E*)-4-(2-chloro-3-(methylthio)non-2-en-1-yl)morpholine, with a yield of 18%. The reaction of 4-(non-2-yn-1-yl)morpholine with 3 equiv. methanesulfonyl chloride in the presence of niobium(V) chloride and metallic magnesium in benzene and 1,2-dimethoxyethane (1:1) leads to the exceptional formation of the triple bond reduction product - (*Z*)-4-(non-2-en-1-yl)morpholine. As a result of studying the chlorothiolation reaction of substituted propargylamines of various structures in a medium of solvents of different nature, a regio- and stereoselective method for the preparation of nitrogen-containing (*E*)-β-chlorovinyl sulfides was developed based on the

Дата поступления 18.06.21

растворе толуола в присутствии стехиометрических количеств NbCl_5 и Mg . Предложен механизм реакции хлортиолирования 2-алкиниламинов метансульфонилхлоридом в присутствии NbCl_5 и металлического магния.

Ключевые слова: азотсодержащие (*E*)- β -галогеналкенилсульфиды; замещенные пропаргиламины; металлический магний; метансульфонилхлорид; парамагнитный комплекс ниобия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Проект №19-73-10113). Синтез исходных субстратов – замещенных 2-алкиниламинов был осуществлен на основе CuI -катализируемой реакции аминометилирования терминальных ацетиленов с помощью водного раствора формальдегида и вторичного амина в рамках государственного задания Министерства образования и науки (№АААА-А19-11902229 0009-3, №АААА-А19-119022290008-6 (2019-2021)). Исследование структуры синтезированных соединений выполнено с использованием оборудования Регионального центра коллективного пользования «Агидель» (Институт нефтехимии и катализа РАН).

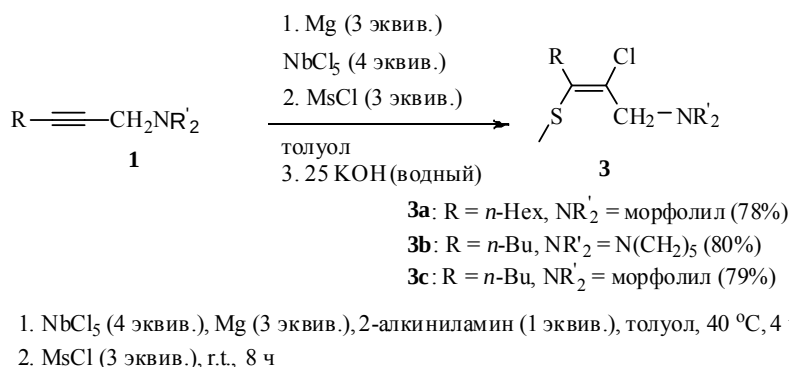
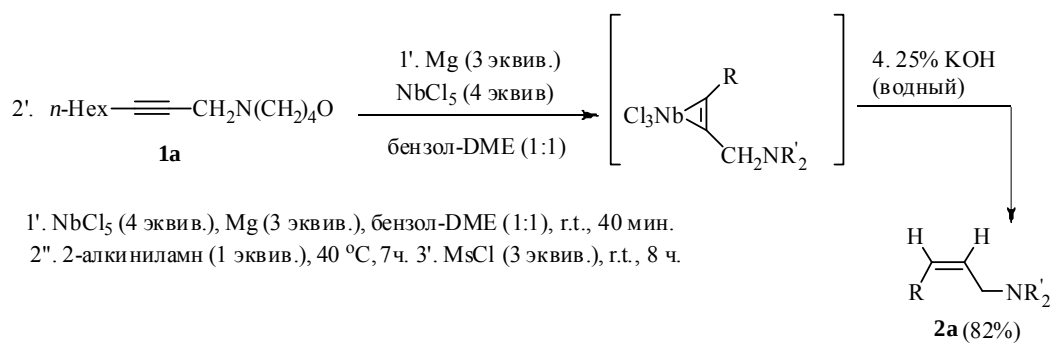
Разработка эффективных методов получения β -галогеналкенилсульфидов является важной задачей органического синтеза, так как атом галогена может быть легко преобразован в различные функционально замещенные производные алкенилсульфидов. Представленный в данной статье метод получения (*E*)- β -хлорвинилсульфидов, в отличие от таких известных в литературе методов хлортиолирования ацетиленов, как электрофильное хлортиолирование терминальных ацетиленов с помощью сульфенилхлорида ¹, бромтиолирование с помощью сульфенилбромидов ², а также Pd - и Fe -катализируемое регио- и стереоселективное присоединение сульфенилхлоридов к терминальным ацетиленам ^{3,4}, позволяет осуществить одnoreакторное регио- и стереоселективное превращение ацетиленов в азотсодержащие (*E*)- β -хлорвинилсульфиды. Ранее нами было продемонстрировано, что такие производные сульфоновых кислот, как сульфенилгалогениды, кремнийорганические эфиры сульфоновых кислот, алкилтиосульфонаты, а также органические дисульфиды и диселениды являются эффективными электро-

conversion of 2-alkynyl amines under the action of methanesulfonyl chloride in a toluene solution in the presence of stoichiometric amounts of NbCl_5 and Mg . A mechanism for the reaction of chlorothiolation of 2-alkynylamines with methanesulfonyl chloride with niobium(V) chloride and metallic magnesium has been proposed.

Key words: metallic magnesium; methanesulfonyl chloride; nitrogen-containing (*E*)- β -haloalkenyl sulfides; paramagnetic niobium complex; substituted propargylamines.

This work was financially supported by the Russian Science Foundation (Project No. 19-73-10113). The synthesis of the starting substrates – substituted 2-alkynylamines was carried out on the basis of the CuI -catalyzed reaction of aminomethylation of terminal acetylenes using an aqueous solution of formaldehyde and a secondary amine carried out within the RF state assignment, reg. no. АААА-А19-119022290009-3, no. АААА-А19-119022290008-6 (2019-2021). The structural studies of the synthesized compounds were performed with the use of Collective Usage Centre «Agidel» at the Institute of Petrochemistry and Catalysis of RAS.

фильными реагентами для функционализации алюминийорганических соединений – 1-алкенилаланов, позволяющие в мягких условиях и с высокими выходами получать соответствующие алкенилгалогениды ⁵, алкенилсиланы ⁶, а также алкенилсульфиды ^{7,8} и алкенилселениды ⁹. В связи с этим мы выдвинули предположение, что сульфенилгалогениды также будут активны по отношению к ниобийорганическим интермедиатам, образующимся в ходе реакции восстановления 2-алкиниламинов с помощью системы реагентов NbCl_5 - Mg . Однако все наши попытки осуществить реакцию ниобийциклопропена, полученного восстановлением 2-алкиниламина **1a** (схема 1), с метансульфонилхлоридом оказались безуспешными. Так, реакция ниобийорганического интермедиата (полученного восстановлением 4-(нон-2-ин-1-ил)морфолина **1a** с 4 эквивалентами NbCl_5 и 3 эквивалентами металлического Mg в среде бензола и 1,2-диметоксиэтана (DME)) с 3 эквивалентами метансульфонилхлорида (MsCl) при комнатной температуре с последующим щелочным гидролизом через 7 ч приводит к исключительному образованию продукта восстанов-



логенидов ниобия(V) с металлическим алюминием при пониженном давлении требует повышения температуры до 250 °С¹⁰. В данной работе мы представили экспериментальные результаты по реакции хлортиолирования алкинов лишь на пропаргиламинах. В настоящее время нами обнаружено, что реакция децина-5 и октина-4 с метансульфонилхлоридом в растворе толуола приводит к образованию продуктов *n*-толилтиолирования, что говорит об участии в реакции непосредственно молекул растворителя. В связи с этим, изучение реакции сульфонилхлоридов различного строения с другими гетероатомсодержащими алкинами и нефункционализированными алкинами, требует отдельного исследования.

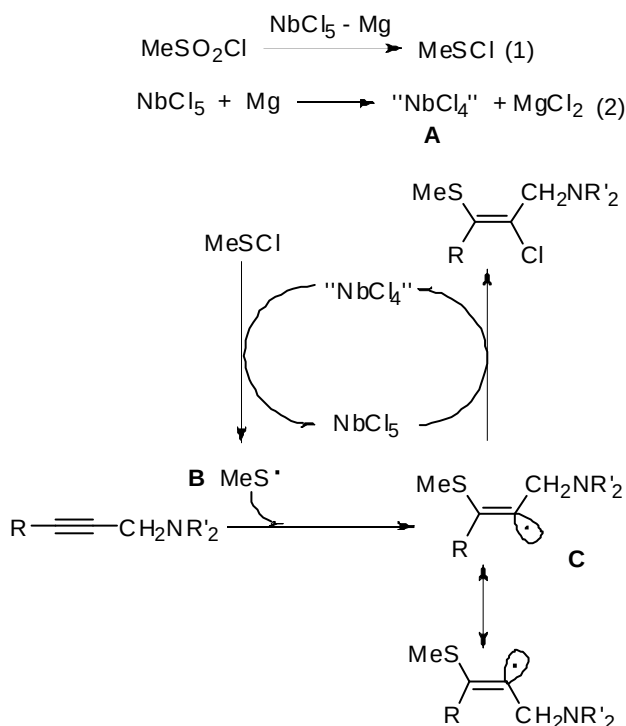


Схема 2

На схеме 2 представлена схема хлортиолирования 2-алкиниламинов. Возможно, что восстановление сульфоновой группы до сульфидной происходит под действием системы реагентов NbCl₅-Mg (схема 2, уравнение 1). Согласно литературным данным^{4, 11, 12}, ключевой стадией Cu-катализируемого хлортиолирования ацетиленов, а также FeCl₂-катализируемого хлорсульфонирования 1-алкинилхлоридов¹³ является присоединение сульфонил-радикала к тройной связи. В связи с этим мы предположили, что обнаруженное превращение может инициироваться комплексом «NbCl₄» А, генерируемым в результате реакции восстановления NbCl₅ с помощью металлического магния в растворе толуола (схема 2, (2)). Сгенериро-

ванный парамагнитный «NbCl₄» А может, в свою очередь, инициировать гомолиз S—Cl связи сульфенилхлорида с образованием сульфенил-радикала В и NbCl₅. Хорошо известно, что такие мономерные координационные комплексы низковалентного ниобия, как NbCl₄L₂ являются парамагнитными¹⁴. С другой стороны, продукт восстановления 2а в случае реакции 2-алкиниламинов 1а с системой реагентов NbCl₅-Mg в растворе толуола образуется в минорных количествах (согласно данным хромато-масс-спектрометрии), что свидетельствует о подавлении маршрута образования предполагаемого ниобийциклопропенового интермедиата. Присоединение сульфенил-радикала В к 2-алкиниламину сопровождается образованием алкил-радикала С. Далее алкил-радикал С претерпевает превращение с образованием β-галоалкенилсульфида и регенерацией «NbCl₄». Аналогичное *транс*-присоединение сульфонилхлоридов к тройной связи описано в литературе^{11, 15, 16}.

Таким образом, нами впервые предложен регио- и стереоселективный метод получения азотсодержащих *E*-β-хлорвинилсульфидов на основе реакции 2-алкиниламинов с метансульфонилхлоридом в присутствии стехиометрических количеств хлорида ниобия (V) и металлического магния в растворе толуола.

Экспериментальная часть

Продукты реакции анализировали методом газожидкостной хроматографии на хроматографах «Carlo Erba» (стеклянная капиллярная колонка «Ultra-1» «Hewlett Packard» 25 × 0.2 мм, пламенно-ионизационный детектор, рабочая температура 50–170 °С, газ-носитель — гелий), «Хром-5» и «Цвет-102», детекторы пламенно-ионизационные, колонки длиной 1.2 и 3 м, диаметром 3 мм; неподвижная фаза — силикон CE-30 (5%) на Chromaton N-AW-HMDC (0.125–0.160 мм), газ-носитель — гелий (50 мл/мин), температура колонки 50–220 °С. Масс-спектры измерены с помощью прибора «Finnigan 4021» с энергией ионизирующих электронов 70 эВ и температурой камеры ионизации 200 °С. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C зарегистрированы на спектрометрах «Bruker Advance 500» с рабочей частотой 125.78 МГц для ¹³C и 500.17 МГц для ¹H. При регистрации спектров ЯМР ¹H и ¹³C в качестве внутреннего стандарта использовали SiMe₄ и CDCl₃, соответственно. Химические сдвиги (δ) даны в м.д. Элементный состав соединений определяли с помощью прибора «CARLO ERBA-1106». Вы-

ходы продуктов определяли методом ГЖХ-анализа продуктов гидролиза соответствующих соединений с использованием внутреннего стандарта. ТСХ проводили на пластинках Silufol UV-254.

(Е)-4-(2-хлор-3-(метилтио)нон-2-ен-1-ил)морфолин (3а); общая процедура. В стеклянный реактор объемом 50 мл при 23 °С, установленный на магнитной мешалке, в атмосфере аргона последовательно загружали NbCl_5 (2160 мг, 8 ммоль), толуол (12 мл), порошок магния (144 мг, 6 ммоль) и 4-(нон-2-ин-1-ил)морфолин (418 мг, 2.0 ммоль) и перемешивали при 40 °С в течение 4 ч. После прохождения указанного времени к реакционной смеси, охлажденной до комнатной температуры, был добавлен метансульфонилхлорид (690 мг, 6.0 ммоль) и реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 8 ч. Затем к реакционной массе прилили Et_2O (20 мл) и при охлаждении реактора в ледяной бане добавили по каплям 25% раствор КОН (15 мл). Водный слой экстрагировали диэтиловым эфиром, экстракт соединяли с органическим слоем, выдерживали над безводным CaCl_2 , отфильтровали от выпавшего осадка и концентрировали в вакууме. Индивидуальное соединение **3а** выделяли перегонкой при 97–100 °С (1.6 мм рт. ст.) и идентифицировали путем анализа спектров ЯМР ^{13}C и ^1H . Выход продукта реакции (456 мг, 78%) определяли методом ГЖХ с использованием внутреннего стандарта (*n*-гексадекан). Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 0.91$ (т, $J = 7$ Гц, 3Н, $\text{C}(13)\text{H}_3$), 1.33 (с, 6Н, $\text{C}(12, 11, 10)\text{H}_2$), 1.56–1.60 (м, 2Н, $\text{C}(4)$), 2.36 (с, 3Н, $\text{C}(14)\text{H}_3$), 2.52 (т, $J = 7$ Гц, 4Н, $\text{C}(6, 7)\text{H}_2$), 2.74 (т, $J = 7$ Гц, 2Н, $\text{C}(3)\text{H}_2$), 3.42 (с, 2Н, $\text{C}(5)\text{H}_2$), 3.73 (т, $J = 4$ Гц, $\text{C}(8, 9)$). Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 14.05$ ($\text{C}(13)$), 16.35 ($\text{C}(14)$), 22.57 ($\text{C}(12)$), 27.49 ($\text{C}(4)$), 28.50 ($\text{C}(10)$), 31.58 ($\text{C}(11)$), 37.23 ($\text{C}(3)$), 53.19 ($\text{C}(6, 7)$), 59.09 ($\text{C}(5)$), 67.08 ($\text{C}(8, 9)$), 127.42 ($\text{C}(2)$), 136.95 ($\text{C}(1)$). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ): m/z , % = 292 (<1) [M^+], 291 (2), 189 (<1), 100

(100), 86 (7). Вычислено $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{ClNOS}$, (%): С, 57.41; Н, 8.98; N, 4.80. Найдено, %: С, 57.74; Н, 8.83; N, 4.89.

(Е)-1-(2-хлор-3-(метилтио)гепт-2-ен-1-ил)пиперидин (3b). На основе описанной выше процедуры с использованием 358 мг 1-(гепт-2-ин-1-ил)пиперидина (2 ммоль) и последующей очистки с помощью перегонки при 2 мм рт. ст. и 97–99 °С было получено соединение **3b** (419 мг, 80%) в виде бесцветного масла. Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 0.96$ (т, $J = 7$ Гц, 3Н, $\text{C}(11)\text{H}_3$), 1.37 (кв, $J = 7$ Гц, 2Н, $\text{C}(10)\text{H}_2$), 1.44–1.47 (м, 2Н, $\text{C}(12)$), 1.55–1.61 (м, 6Н, $\text{C}(4, 8, 9)\text{H}_2$), 2.36 (с, 3Н, $\text{C}(13)\text{H}_3$), 2.43 (с, 4Н, $\text{C}(6, 7)\text{H}_2$), 2.74 (т, $J = 7$ Гц, 2Н, $\text{C}(3)\text{H}_2$), 3.36 (с, 2Н, $\text{C}(5)\text{H}_2$). Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 13.95$ ($\text{C}(11)$), 16.35 ($\text{C}(13)$), 22.02 ($\text{C}(10)$), 24.45 ($\text{C}(12)$), 26.06 ($\text{C}(8, 9)$), 29.72 ($\text{C}(4)$), 36.98 ($\text{C}(3)$), 54.13 ($\text{C}(6, 7)$), 59.63 ($\text{C}(5)$), 128.52 ($\text{C}(2)$), 135.89 ($\text{C}(1)$). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ): m/z , % = 262 (1) [M^+], 261 (4), 178 (1), 98 (100), 84 (12). Вычислено $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{ClNS}$, (%): С, 59.63; Н, 9.24; N, 5.35. Найдено, %: С, 59.78; Н, 9.41; N, 5.59.

(Е)-4-(2-хлор-3-(метилтио)гепт-2-ен-1-ил)морфолин (3с). На основе описанной выше процедуры с использованием 362 мг 4-(гепт-2-ин-1-ил)морфолина (2 ммоль) и последующей перегонки при 1.9 мм рт. ст. и 128–130 °С было получено соединение **3с** (375 мг, 71%) в виде бесцветного масла. Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 0.96$ (т, $J = 7$ Гц, 3Н, $\text{C}(11)\text{H}_3$), 1.34–1.39 (м, 2Н, $\text{C}(10)\text{H}_2$), 1.55–1.61 (м, 2Н, $\text{C}(4)\text{H}_2$), 2.36 (с, 3Н, $\text{C}(12)\text{H}_3$), 2.52 (с, 4Н, $\text{C}(6, 7)\text{H}_2$), 2.75 (т, $J = 7$ Гц, 2Н, $\text{C}(3)\text{H}_2$), 3.42 (с, 2Н, $\text{C}(5)\text{H}_2$), 3.74 (с, 4Н, $\text{C}(8, 9)\text{H}_2$). Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 13.92$ ($\text{C}(11)$), 16.35 ($\text{C}(12)$), 22.00 ($\text{C}(10)$), 29.69 ($\text{C}(4)$), 36.99 ($\text{C}(3)$), 53.17 ($\text{C}(6, 7)$), 59.07 ($\text{C}(5)$), 67.06 ($\text{C}(8, 9)$), 127.41 ($\text{C}(2)$), 136.89 ($\text{C}(1)$). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ) = 264 (13) [M^+], 263 (65), 230 (18), 228 (19), 176 (10), 101 (98), 100 (100), 86 (47), 56 (29). Вычислено $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{ClNOS}$, (%): С, 54.63; Н, 8.41; N, 5.31. Найдено, %: С, 54.78; Н, 8.21; N, 5.29.

Литература

1. Calo V., Scorrano G., Modena G. Additions of Sulphenyl Chlorides to Acetylenes. XII. Addition to *t*-Butylacetylenol // *J. Org. Chem.*— 1969.— V.34.— Pp.2020–2022.
2. Benati L., Montevecchi P. C., Spagnolo P. Synthetic utility of 4'-nitrobenzenesulfenylamide in the functionalization of carbon-carbon double and triple bonds : Its use in the bromosulphenylation of alkenes and alkynes // *Tetrahedron.*— 1993.— V.49.— Pp.5365–5376.

References

1. Calo V., Scorrano G., Modena G. [Additions of Sulphenyl Chlorides to Acetylenes. XII. Addition to *t*-Butylacetylenol]. *J. Org. Chem.*, 1969, vol.34, pp.2020–2022.
2. Benati L., Montevecchi P. C., Spagnolo P. [Synthetic utility of 4'-nitrobenzenesulfenylamide in the functionalization of carbon-carbon double and triple bonds : Its use in the bromosulphenylation of alkenes and alkynes]. *Tetrahedron*, 1993, vol.49, pp.5365–5376.

3. Wasaki M., Fujii T., Yamamoto A., Nakajima K., Nishihara Y. Palladium-Catalyzed Regio- and Stereoselective Chlorothiolation of Terminal Alkynes with Sulfonyl Chlorides // *Chem.-Asian J.*— 2014.— V.9, №1.— Pp.58-62.
4. Liang S., Jiang L., Wen-bin Yi, Wei J. Copper-Catalyzed Vicinal Chloro-thiolation of Alkynes with Sulfonyl Chlorides // *Org. Lett.*— 2018.— V.20, №22.— Pp.7024-7028.
5. Ramazanov I.R., Kadikova R.N., Dzhemilev U.M. Efficient halogenation of unsaturated organoaluminum compounds with sulfonyl halides // *Russian Journal of Organic Chemistry.*— 2013.— V.49, №3.— Pp.321-326.
6. Kadikova R.N., Zosim T.P., Dzhemilev U.M., Ramazanov I.R. The efficient method for the preparation of alkenylsilanes from organoaluminums // *J. Organometal. Chem.*— 2014.— V.763.— Pp.14-19.
7. Kadikova R.N., Ramazanov I.R., Vyatkin A.V., Dzhemilev U.M. Zirconocene Catalysis in Organoaluminum Synthesis of 1-Alkenyl Sulfones and Sulfides // *Synthesis.*— 2017.— V.49, №8.— Pp.1889-1897.
8. Ramazanov I.R., Kadikova R.N., Zosim T.P., Dzhemilev U.M. One-Pot Synthesis of 1-Alkenyl Sulfides from Alkynes and Organic Disulfides with the Use of Organoaluminums // *Synthesis.*— 2015.— V.47, №17.— Pp.2670-2676.
9. Kadikova R.N., Ramazanov I.R., Vyatkin A.V., Dzhemilev U.M. Zirconium-Catalyzed Alkyne Carbo- and Cycloaluminum Reactions in Stereoselective Preparation of 1-Alkenyl Selenides // *Synthesis.*— 2017.— V.49, №19.— Pp.4523-4534.
10. Manzer L.E. Preparation of the paramagnetic alkyls bis(cyclopentadienyl)dimethylniobium and bis(methylcyclopentadienyl)dimethyltantal and some six- and eight-coordinate phosphine derivatives of niobium (IV) // *Inorg. Chem.*— 1977.— V.16.— Pp.525-528.
11. Amiel Y. Addition of sulfonyl chlorides to acetylenes // *Tetrahedron Lett.*— 1971.— V.12, №8.— Pp.661-663.
12. Amiel Y. The Thermal and The Copper-Catalyzed Addition of Sulfonyl Bromides to Phenylacetylene // *J. Org. Chem.*— 1974.— V.39.— Pp.3867-3870.
13. Wang L., Zhu H., Che J., Yang Y., Zhu G. Synthesis of *cis*-1,2-dichlorovinylsulfones via Fe-catalyzed regio- and stereoselective addition of sulfonyl chlorides to aromatic chloroalkynes // *Tetrahedron Lett.*— 2014.— V.55, №5.— Pp.1011-1013.
14. Cotton F.A., Lu J. EPR and Crystallographic Studies of Some Reaction Products of VCl_4 , $NbCl_4$, and $TaCl_4$ with Trialkyl- and Triarylphosphines // *Inorg. Chem.*— 1995.— V.34.— Pp.2639-2644.
15. Zeng X., Ilies L., Nakamura E. Iron-Catalyzed Regio- and Stereoselective Chlorosulfonylation of Terminal Alkynes with Aromatic Sulfonyl Chlorides // *Org. Lett.*— 2012.— V.14, №3.— Pp.954-956.
16. Amiel, Y. Addition of sulfonyl chlorides to acetylenes. I. Stereoselective syntheses of beta-chlorovinyl sulfones // *J. Org. Chem.*— 1971.— V.36.— Pp.3691-3696.
3. Wasaki M., Fujii T., Yamamoto A., Nakajima K., Nishihara Y. pPalladium-Catalyzed Regio- and Stereoselective Chlorothiolation of Terminal Alkynes with Sulfonyl Chlorides]. *Chem.-Asian J.*, 2014, vol.9, no.1, pp.58-62.
4. Liang S., Jiang L., Wen-bin Yi, Wei J. [Copper-Catalyzed Vicinal Chloro-thiolation of Alkynes with Sulfonyl Chlorides]. *Org. Lett.*, 2018, vol.20, no.22, pp.7024-7028.
5. Ramazanov I.R., Kadikova R.N., Dzhemilev U.M. [Efficient halogenation of unsaturated organoaluminum compounds with sulfonyl halides]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2013, vol.49, no.3, pp.335-340.
6. Kadikova R.N., Zosim T.P., Dzhemilev U.M., Ramazanov I.R. [The efficient method for the preparation of alkenylsilanes from organoaluminums]. *J. Organometal. Chem.*, 2014, vol.763, pp.14-19.
7. Kadikova R.N., Ramazanov I.R., Vyatkin A.V., Dzhemilev U.M. [Zirconocene Catalysis in Organoaluminum Synthesis of 1-Alkenyl Sulfones and Sulfides]. *Synthesis*, 2017, vol.49, no.8, pp.1889-1897.
8. Ramazanov I.R., Kadikova R.N., Zosim T.P., Dzhemilev U.M. [One-Pot Synthesis of 1-Alkenyl Sulfides from Alkynes and Organic Disulfides with the Use of Organoaluminums]. *Synthesis*, 2015, vol.47, no.17, pp.2670-2676.
9. Kadikova R.N., Ramazanov I.R., Vyatkin A.V., Dzhemilev U.M. [Zirconium-Catalyzed Alkyne Carbo- and Cycloaluminum Reactions in Stereoselective Preparation of 1-Alkenyl Selenides]. *Synthesis*, 2017, vol.49, no.19, pp.4523-4534.
10. Manzer L.E. [Preparation of the paramagnetic alkyls bis(cyclopentadienyl)dimethylniobium and bis(methylcyclopentadienyl)dimethyltantal and some six- and eight-coordinate phosphine derivatives of niobium (IV)]. *Inorg. Chem.*, 1977, vol.16, pp.525-528.
11. Amiel Y. [Addition of sulfonyl chlorides to acetylenes]. *Tetrahedron Lett.*, 1971, vol.8, pp.661-663.
12. Amiel Y. [The Thermal and The Copper-Catalyzed Addition of Sulfonyl Bromides to Phenylacetylene]. *J. Org. Chem.*, 1974, vol.39, pp.3867-3870.
13. Wang L., Zhu H., Che J., Yang Y., Zhu G. [Synthesis of *cis*-1,2-dichlorovinylsulfones via Fe-catalyzed regio- and stereoselective addition of sulfonyl chlorides to aromatic chloroalkynes]. *Tetrahedron Lett.*, 2014, vol.55, no.5, pp.1011-1013.
14. Cotton F.A., Lu J. [EPR and Crystallographic Studies of Some Reaction Products of VCl_4 , $NbCl_4$, and $TaCl_4$ with Trialkyl- and Triarylphosphines]. *Inorg. Chem.*, 1995, vol.34, pp.2639-2644.
15. Zeng X., Ilies L., Nakamura E. [Iron-Catalyzed Regio- and Stereoselective Chlorosulfonylation of Terminal Alkynes with Aromatic Sulfonyl Chlorides]. *Org. Lett.*, 2012, vol.14, no.3, pp.954-956.
16. Amiel, Y. [Addition of sulfonyl chlorides to acetylenes. I. Stereoselective syntheses of .beta.-chlorovinyl sulfones]. *J. Org. Chem.*, 1971, vol.36, pp.3691-3696.

Р. Н. Хуснитдинов (к.х.н., с.н.с.)¹, С. Л. Хурсан (д.х.н., проф., зав. лаб.)¹,
Л. Р. Латыпова (м.н.с.)¹, Ш. М. Салихов (к.х.н., с.н.с.)¹, Р. Р. Гатауллин (д.х.н., проф., в.н.с.)¹,
Р. М. Султанов (д.х.н., проф.)², И. В. Озден (к.х.н., доц.)²

ПРОГНОЗ И СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ В РЯДУ 2-МЕТИЛ-2-ЭТИЛ-2,3-ДИГИДРО-1Н-ИНДОЛА С ВЫРАЖЕННОЙ АНТИКОРРОЗИЙНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

¹ Уфимский институт химии УФИЦ РАН, лаборатория химической физики
450054, г. Уфа, пр. Октября, 71; e-mail: KhursanSL@anrb.ru, Salikhov@anrb.ru

² Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра «Пожарная и промышленная безопасность»
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: sultanov55@mail.ru

R. N. Khusnitdinov¹, S. L. Khursan¹, L. R. Latypova¹, Sh. M. Salikhov¹,
G. G. Gataullin¹, R. M. Sultanov², I. V. Ozden²

PROGNOSIS OF SYNTHESIS OF THE COMPOUNDS BASED ON 2-METHYL-2-ETHYL-2,3-DIHYDRO-1H-INDOLE WITH THE EXPRESSED ANTICORROSIVE ACTIVITY

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

² Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: sultanov55@mail.ru

Исследована корреляция между ингибирующими свойствами производных 2-метил-2-этил-2,3-дигидро-1Н-индола и их электронным строением с применением индексов реакционной способности: энергия верхней занятой молекулярной орбитали, энергия нижней вакантной молекулярной орбитали, заряд на атоме азота, заряд атоме азота, химический потенциал, жесткость по Пирсону и глобальный индекс электрофильности. Установлено, что лучшая корреляционная зависимость наблюдается между эффективностью защиты от коррозии и зарядом на атоме азота. С использованием найденного уравнения регрессии осуществлен прогноз, синтезирован ряд производных 2-метил-2-этил-2,3-дигидро-1Н-индола и показана их антикоррозионная активность.

Ключевые слова: индексы реакционной способности; индолы; квантово-химические параметры; коэффициенты корреляции; 2-метил-2-этил-2,3-дигидро-1Н-индол; прогноз антикоррозионной активности.

Работа выполнена по теме госзадания №АААА-А19-119011790021-4 и АААА-А17-117011910027-0. Химический анализ соединений выполнен на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ РАН.

Дата поступления 03.07.21

Correlation between inhibitory properties of arylamines at hydrosulfuric medium and their electronic structures was studied using such indices as the reactivity of higher energy occupied by molecular orbitals of lower energy free of molecular orbitals, the negative charge on the nitrogen atom, and the dipole moment of the electrophilicity index. The best correlation was observed between the protection rating and the negative charge on the nitrogen atom. Using the regression equation and the prognosis of anticorrosive activity we synthesized a series of compounds with high inhibitory activity.

Key words: correlation coefficients; forecast corrosion activity; indoles; 2-methyl-2-ethyl-2,3-dihydro-1H-indole; quantum-chemical parameters; reactivity indices.

The work was carried out on the state assignment No. АААА-А19-119011790021-4 and АААА-А17-117011910027-0. Chemical analysis of the compounds was carried out on the equipment of the Center «Khimiya» of Ufa Institute of Chemistry RAS.

Ингибиторы, которые широко используются для защиты металлических конструкций в разных областях промышленности, в большинстве случаев токсичны или малотоксичны, что в значительной мере усложняет их применение. В связи с этим актуальным является поиск новых ингибиторов коррозии и расширение их ассортимента. Известно ^{1–6}, что производные индолов обладают высокой ингибирующей активностью в кислых средах. Однако исследования взаимосвязи структурных параметров производных индолов от их антикоррозионных свойств отсутствуют. Ранее ^{7–9} были синтезированы 2-метил-2-этил-2,3-дигидро-1H-индол и его производные и показано его противомикробные, рострегулирующие и антиокислительные свойства. Целью настоящих исследований является прогноз и синтез новых производных 2-метил-2-этил-2,3-дигидро-1H-индола (ДГИ) с высокой ингибирующей активностью и изучение взаимосвязи между электронным строением молекул и их ингибирующей активностью в кислых средах.

Методика эксперимента

Спектры ЯМР ¹H, ¹³C записаны на спектрометре Bruker Avance III 500 МГц (500 и 125 МГц) в CDCl₃, внутренний стандарт — остаточные сигналы растворителя. ИК спектры записывали на приборе IR-Prestige-21 (Fourier Transform Spectrophotometer Shimadzu) в тонком слое. Элементный анализ выполнен на CHNS(O)-анализаторе Евро-2000. Для аналитической ТСХ использованы пластины Sorbfil марки ПТСХ-АФ-А, изготовитель ЗАО «Сорбполимер» (Краснодар, Россия). Колоночная хроматография проведена с использованием силикагеля Macherey-Nagel 60 (размер частиц 0.063–0.2 мм).

Соединения 2-8 были получены по ¹⁰, все физико-химические характеристики соответствуют литературным данным.

2-ethyl-2-methyl-7-[(2E)-1-methylbut-2-en-1-yl]-2,3-dihydro-1H-indole (9) (LL-205). В пальчиковый автоклав (*V* 17 см³) помещали 0.4 г (2.48 ммоль) индолина 1, 0.13 г (1.24 ммоль) 4-хлорпент-2-ена и нагревали 3 ч при 150 °C. После охлаждения реакционной смеси добавляли 20 мл EtOAc и 10 мл 10%-ного раствора КОН, перемешивали, органическую фазу отделяли, промывали 10 мл 10%-ного раствора КОН, промывали водой, органический слой отделяли, сушили MgSO₄. После удаления растворителя в вакууме остаток хромато-

графировали на силикагеле (элюент ПЭ-EtOAc, 7:1). Выход 0.4 г (70%).

2-ethyl-2-methyl-5,7-bis[(2E)-1-methylbut-2-en-1-yl]-2,3-dihydro-1H-indole (10) (LL-44). В пальчиковый автоклав (*V* 17 см³) помещали 0.7 г (4.35 ммоль) индолина 1 в 10 мл бензола, 1.5 г (21.75 ммоль) пиперидина, 0.2 г (0.44 ммоль) AlCl₃ и нагревали при 130 °C в течение 5 ч. После охлаждения реакционной смеси добавляли 10 мл воды и 10 мл бензола, водную фазу отделяли, бензольную часть промывали водой (10 мл), сушили MgSO₄. Растворитель отгоняли, хроматографировали на силикагеле (элюент ПЭ-EtOAc, 5:1). Выход 0.8 г (61%).

Антикоррозионные исследования проводили в соответствии с РД 39-3-455-80 ⁹. Квантово-химические параметры (энергия высших занятых молекулярных орбиталей — *E*_{HOMO}, эВ, энергия низших свободных молекулярных орбиталей — *E*_{LUMO}, эВ, глобальный индекс электрофильности — *W*, эВ, заряд на атоме азота — *Q*_N (NBO анализ), а.е., заряд на атоме азота (анализ по Малликену), *μ* — химический потенциал, эВ, *Y* — жесткость по Пирсону, эВ.) рассчитаны с помощью программы PC GAMESS 7.15 ¹⁰ в приближении B3LYP/6-31G (d, p) ^{11, 12}. Визуализацию и первичную обработку результатов расчета осуществляли с помощью программы ChemCraft 1.5 ¹³.

Все структуры, рассчитанные в данной работе, подвергались процедуре оптимизации и являются стационарными точками на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), что доказано решением колебательной задачи: для минимумов на ППЭ диагонализированная матрица Гессе содержит только положительные члены.

Результаты и обсуждение

Синтезированные соединения испытаны в качестве ингибиторов коррозии с использованием квантово-химических параметров и корреляционного анализа. В табл. 1 приведены рассчитанные электронные свойства производных ДГИ, а также определенные для этих соединений степени защиты от коррозии, а в табл. 2 даны коэффициенты корреляции и уравнения регрессии.

Как видно из табл. 2, максимальная корреляционная зависимость в этом ряду соединений наблюдается для заряда на атоме азота — *Q*_N (NBO анализ). Для всей выборки (1-6) коэффициент корреляции составляет 0.60. При исключении выпадающих соединений

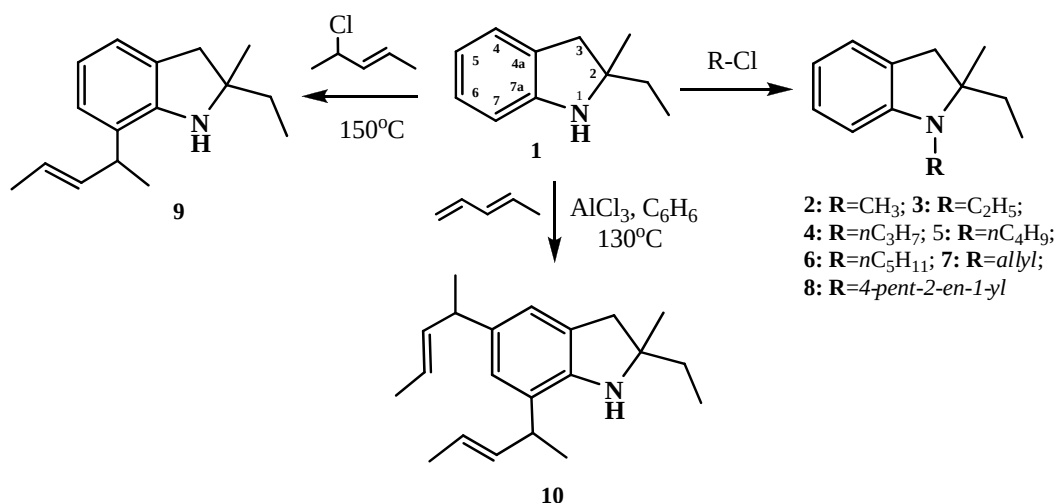


Схема 1

Таблица 1

Квантово-химические параметры ДГИ и степени их защиты

№	E_{homo}	E_{lumo}	W	q_N	Q_N	μ	γ	$Z_{\text{эксп}}$	$Z_{\text{расч}}$
1	-5.404	-0.185	1.496	-0.439	-0.668	2.794	2.609	19.9	-
2	-5.149	-0.137	1.394	-0.435	-0.499	2.643	2.506	30	-
3	-4.988	-0.125	1.344	-0.461	-0.495	2.557	2.431	40	-
4	-4.929	-0.122	1.327	-0.475	-0.489	2.526	2.404	50.1	52.4
5	-4.989	-0.135	1.350	-0.462	-0.498	2.557	2.423	55.0	54.5
6	-4.945	-0.124	1.332	-0.474	-0.490	2.534	2.411	58.9	-
7	-5.067	-0.152	1.385	-0.461	-0.493	2.609	2.457	50.97	53.34
8	-5.036	-0.140	1.368	-0.463	-0.506	2.588	2.448	61.0	56.42

Схема 1

(№1, 2, 3, 6) из общей выборки наблюдается повышение коэффициента корреляции и достигает до 0.975 (4, 5, 7, 8).

Таблица 2

Коэффициенты корреляции и уравнения регрессии для индолов (1-8)

Параметры	Выборка	Коэффициент корреляции	Уравнение регрессии
E_{homo}	1-8 4-7	0.68 0.90	нет корреляции
E_{lumo}	1-8 3-8	0.31 0.90	нет корреляции
W	1-8 2-8	0.67 0.68	нет корреляции
μ	1-8 3-5, 7, 8	0.63 0.80	нет корреляции
γ	1-8 2-8	0.76 0.80	нет корреляции
Q_N	1-8 4, 5, 7, 8	0.60 0.975	$Z = (-278.34 + 669.91) \times Q_{\text{min}}$
q	1-8 3-8	0.2 0.7	нет корреляции

Корреляционные зависимости для других параметров менее выражены по сравнению с Q_N , коэффициенты корреляции для которых находятся в пределах 0.2–0.90 (табл.2). На основании этого прогноза были синтезированы

моно- и ди- замещенные по ароматическому кольцу индолы 9 и 10.

В табл. 3 приведены электронные свойства и степени защиты под действием синтезированных в результате прогноза соединений. Полный набор соединений с удовлетворительной степенью точности может быть описан корреляционным уравнением: $Z = -63.38 \pm 8.17 - (236.76 \pm 14.50) \times Q_N$.

Таблица 3

Квантово-химические индексы и коэффициенты торможения синтезированных в результате прогноза соединений

№	E_{homo}	E_{lumo}	W	Q_N	q	μ	γ	$Z_{\text{эксп}}$
9	-5.351	-0.110	1.423	-0.677	-0.456	2.731	2.621	95.1
10	-5.236	-0.126	1.406	-0.680	-0.459	2.681	2.555	99.0

С использованием приведенного корреляционного уравнения вычислены расчетные значения коррозионной активности исследованных соединений. Как видно из табл. 1 и 3, экспериментальные и расчетные значения степени защиты для синтезированных соединений совпадают в пределах точности эксперимента и стандартных ошибок расчетов.

Литература

1. Розенфельд И. Л. Ингибиторы коррозии.— М.: Химия, 1977.— С. 352.
2. Решетников С. М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов.— М.: Химия, 1986.— 141 с.
3. Иванов Е. С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах.— М.: Металлургия, 1986.— 129 с.
4. Саакиян Л. С., Ефремов А. П. Защита нефтепромыслового оборудования от коррозии.— М.: Недра, 1982.— 231 с.
5. Легезин Н. Е., Глазов Н. П., Кессельман Г. С., Кутюва А. А. Защита от коррозии промысловых сооружений в газовой и нефтедобывающей промышленности.— М.: Недра, 1973.— 168 с.
6. Гоник А. А. Сероводородная коррозия и меры ее предупреждения.— М.: Недра, 1966.— 175 с.
7. Салихов Ш. М., Латыпова Л. Р., Мустафин А. Г., Аюпов Д. С., Василова Л. Я., Зорин В. В., Абдрахманов И. Б. Синтез нитро-, amino- и галогенпроизводных 2-метил-2-этил-2,3-дигидро-1H-индола // ЖОрХ.— 2019.— Т.55, №10.— С.1592-1600.
8. Латыпова Л.Р., Салихов Ш.М., Мустафин А.Г., Абдрахманов И.Б. Превращения 2-метил-2-этил-2,3-дигидро-1H-индола по положению C³ // ЖОрХ.— 2020.— Т.56, №1.— С.97-102.
9. Гарифуллина Г. Г., Латыпова Л. Р., Салихов Ш. М., Насретдинова Р. Н., Мустафин А. Г., Абдрахманов И.Б. Реакционная способность новых ароматических аминов в качестве ингибиторов окисления 1,4-диоксана // Вестник Башкирского университета.— 2018.— Т.23, №14.— С.1042-1050.
10. Abdrakhmanov I.B., Mustafin A.G., Tolstikov G.A., Spirikhin L.V., Khalikov L.M. Claisen Rearrangement Of Sterically Hindered N-Alkenylindolines // Russian Chemical Bulletin.— 1987.— V.36, №3.— Pp.561-565.
11. Абдрахманов И. Б., Мустафин А. Г., Шарафутдинов В. М. Перегруппировка Кляйзена в ряду ароматических аминов.— Уфа: Гилем, 2014.— 168 р.
12. Gataullin R.R., Khaziev E.V., Khusnutdinov R.N., Borisov I.M., Abdrakhmanov I.B. Kinetic features of the synthesis of an acid corrosion inhibitor, 5-vethyl-1,2,3,3A,4,8B-hexahydro-cyclopent[B]indole // Russ. J. App. Chem.— 2001.— V.74, №11.— Pp.1850-1852.
13. РД 39-3-455-80 Метод защиты от коррозии при кислотных обработках скважин и нефтепромыслового оборудования.— Уфа: ВНИИСПТнефть, 1980.

References

1. Rozenfel'd I. L. *Ingibitory korrozii* [Corrosion inhibitors]. Moscow, Khimiya Publ., 1977, 352 p.
2. Reshetnikov S. M. *Ingibitory kislotnoy korrozii metallov* [Inhibitors of acid corrosion of metals]. Moscow, Khimiya Publ., 1986.
3. Ivanov E. S. *Ingibitory korrozii metallov v kislyh sredah* [Inhibitors of corrosion of metals in acidic environments]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986, 129 p.
4. Saakijan L. S., Efremov A. P. *Zashhita neftepromyslovogo oborudovaniya ot korrozii* [Corrosion protection of oilfield equipment]. Moscow, Nedra Publ., 1982, 231 p.
5. Legezin N. E., Glazov N. P., Kessel'man G. S., Kutovaya A. A. *Zashhita ot korrozii promyslovyyh sooruzhenij v gazovoj i neftedobyvayushhej promyshlennosti* [Corrosion protection of field structures in the gas and oil industry]. Moscow, Nedra Publ., 1973, 168 p.
6. Gonik A. A. *Serovodorodnaya korroziya i mery ee preduprezhdeniya* [Hydrogen sulfide corrosion and measures to prevent it]. Moscow, Nedra Publ., 1966, 175 p.
7. Salikhov S.M., Latypova L.R., Mustafin A.G., Abdrakhmanov I.B., Ayupov D.S., Vasilova L.Y., Zorin V.V. [Synthesis Of Nitro, Amino, And Halo Derivatives Of 2-Ethyl-2-Methyl-2,3-Dihydro-1H-Indole]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2019, vol.55, no.10, pp.1539-1546.
8. Latypova L. R., Salikhov Sh. M., Mustafin A. G., Abdrakhmanov I. B. [Transformation of 2-Ethyl-2-methyl-2,3-dihydro-1H-indole on Position C³]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2020, vol.56, no.1, pp.76-81.
9. Garifullina G.G., Latypova L.R., Salikhov Sh. M., Nasretdinova R.N., Mustafin A.G., Abdrakhmanov I.B. *Reaktsionnaya sposobnost' novyykh aromaticheskikh aminov v kachestve ingibitorov okisleniya 1,4-dioksana* [New reactivity of amines as inhibitors of the oxidation of 1,4-dioxane]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of the Bashkir University], 2018, vol.23, no.14, pp.1042-1050.
10. Abdrakhmanov I.B., Mustafin A.G., Tolstikov G.A., Spirikhin L.V., Khalikov L.M. [Claisen Rearrangement Of Sterically Hindered N-Alkenylindolines]. *Russian Chemical Bulletin*, 1987, vol.36, no.3, pp.561-565.
11. Abdrakhmanov I. B., Mustafin A. G., Sharafutdinov V. M. *Peregupirovka Klyazena v rjadu aromaticeskikh aminov* [Claisen rearrangement among aromatic amines]. Ufa, Gilem Publ. Bash. Encyclop., 2014, 168 p.
12. Gataullin R.R., Khaziev E.V., Khusnutdinov R.N., Borisov I.M., Abdrakhmanov I.B. [Kinetic features of the synthesis of an acid corrosion inhibitor, 5-vethyl-1,2,3,3A,4,8B-hexahydro-cyclopent[B]indole]. *Russ. J. App. Chem.*, 2001, vol.74, no.11, pp.1850-1852.
13. RD 39-3-455-80 *Metod zashhity ot korrozii pri kislotnykh obrabotkakh skvazhin i neftepromyslovogo oborudovaniya* [Method of corrosion protection during acid treatment of wells and oilfield equipment]. Ufa, VNIISPT oil Publ., 1980.

Т. П. Зосим (к.х.н, н.с.)¹, Ф. Т. Садыкова (м.н.с.)¹,
М. Д. Самба (магистрант)², И. Р. Рамазанов (д.х.н., проф, зав.лаб.)^{1,2}

ЦИКЛОПРОПАНИРОВАНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ АЛЛИЛАМИНОВ С ПОМОЩЬЮ СИСТЕМЫ РЕАГЕНТОВ $\text{Et}_2\text{Zn}-\text{CH}_2\text{I}_2-\text{AlCl}_3$

¹ Институт Нефтехимии и Катализа УФИЦ РАН, лаборатория каталитического синтеза
450075, г. Уфа, пр. Октября, 141; e-mail: tania-ygnty@yandex.ru

² Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра газохимии и моделирования химико-технологических процессов
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: ilfir.ramazanov@gmail.com

T. P. Zosim¹, F. T. Sadykova¹, M. D. Samba², I. R. Ramazanov^{1,2}

THE CYCLOPROPANATION OF SUBSTITUTED ALLYLAMINES WITH $\text{Et}_2\text{Zn}-\text{CH}_2\text{I}_2-\text{AlCl}_3$ REAGENT SYSTEM

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

² Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa; e-mail: ilfir.ramazanov@gmail.com

Впервые разработан метод циклопропанирования замещенных аллиламинов с помощью системы реагентов $\text{Et}_2\text{Zn}-\text{CH}_2\text{I}_2-\text{AlCl}_3$. Установлено, что скорость реакции циклопропанирования зависит от электронных характеристик заместителей при двойной связи: ускоряется при введении электронодонорного и замедляется при введении электроноакцепторного заместителя. Наличие объемных заместителей при атоме азота в алкилзамещенных аллиламинах не препятствует прохождению реакции циклопропанирования. В отсутствие AlCl_3 гомоциклопропиламины в реакционной массе не обнаруживались. Предложена вероятная схема механизма реакции, включающая образование *in situ* Et_3Al .

Ключевые слова: аллиламины; гомоциклопропиламины; карбеноиды алюминия; цинкорганические соединения; циклопропанирование.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Проект №19-33-60046). Синтез замещенных 2-алкениламинов был осуществлен в рамках госзадания Министерства образования и науки (№АААА-А19-119022290009-3/FMRS-2022-0076, №АААА-А19-119022290008-6/FMRS-2022-0075). Исследование структуры синтезированных соединений выполнено с использованием оборудования Регионального центра коллективного пользования «Агидель» (Институт нефтехимии и катализа РАН).

For the first time, a method for cyclopropanation of substituted allylamines using the $\text{Et}_2\text{Zn}-\text{CH}_2\text{I}_2-\text{AlCl}_3$ reagent system was developed. The rate of the cyclopropanation reaction depends on the electronic effects of the substituents at the double bond: it is accelerated when an electron-donor substituent is introduced and slows down when an electron-acceptor substituent is introduced. The presence of bulky substituents at the nitrogen atom in alkyl-substituted allylamines did not interfere with the cyclopropanation reaction. In the absence of AlCl_3 , homocyclopropylamines in the reaction mixture were not detected. A reaction mechanism was proposed, including the *in situ* formation of Et_3Al .

Key words: allylamines; aluminum carbenoids; cyclopropanation; homocyclopropylamines; organozinc compounds.

This work was financially supported by the RFBR (Project no.19-33-60046). The synthesis of substituted 2-alkenylamines was carried out within the RF state assignment, reg. no.АААА-А19-119022290009-3/FMRS-2022-0076, no.АААА-А19-119022290008-6/FMRS-2022-0075. The structural studies of the synthesized compounds were performed with the use of Collective Usage Centre «Agidel» at the Institute of Petrochemistry and Catalysis of RAS.

Дата поступления 23.06.21

Разработка новых методов получения циклопропановых соединений с использованием широкодоступных реагентов является важной задачей в органической химии. Реагенты Виттига-Фурукавы и Денмарка, представляющие собой галогенметилпроизводные цинка $((\text{XCH}_2)_2\text{Zn})$, где $\text{X} = \text{I}, \text{Cl}$) и получаемые взаимодействием Et_2Zn с CH_2I_2 или ICH_2Cl , оказались особо полезны для циклопропанирования олефинов и аллиловых спиртов ^{1–4}. Однако, как нами было ранее обнаружено, получение замещенных циклопропиламинов из енаминов и 2-алкениламинов проходит более эффективно под действием карбеноида алюминия $\text{Et}_2\text{AlCH}_2\text{I}$ ^{5–7}.

Упомянутые выше реагенты, являющиеся карбеноидами цинка, оказались неэффективными для циклопропанирования азотсодержащих ненасыщенных соединений вследствие побочной реакции N-алкилирования. Например, взаимодействие N,N-дибензилциклогекс-2-ен-1-амина с реагентами Виттига-Фурукавы и Денмарка дает продукт циклопропанирования с выходом 11 и 33 % соответственно ^{8–9}. Наилучший результат с выходом 92% был получен при использовании реагента Ши ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{ZnCH}_2\text{I}$). Однако и в этом случае выход продукта циклопропанирования резко снижался через 1 ч после начала реакции ^{8,9}, что было связано с ускорением побочной реакции N-алкилирования.

С целью разработки нового эффективного реагента циклопропанирования азотсодержащих ненасыщенных соединений на основе Et_2Zn нами было изучено взаимодействие системы реагентов $\text{Et}_2\text{Zn}-\text{CH}_2\text{I}_2-\text{AlCl}_3$ с замещенными аллиламинами.

Результаты и их обсуждение

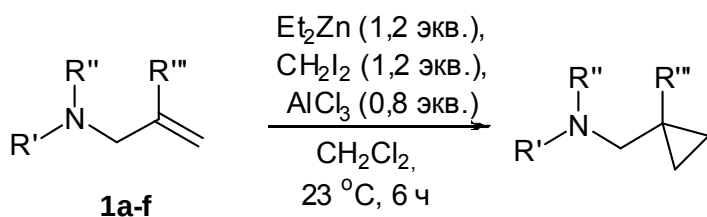
Нами установлено, что алкилзамещенные аллиламины **1a–f** реагируют с системой реагентов, состоящей из 1.2 эквивалентов Et_2Zn , CH_2I_2 и 0.8 эквивалента AlCl_3 , при комнатной температуре в дихлорметане с образованием гомоциклопропиламинов **2a–f** с выходами 63–85 % (схема 1). Скорость реакции циклопропа-

нирования зависит от электронных эффектов заместителей при двойной связи: ускоряется при введении электронодонорного заместителя и замедляется при введении электроноакцепторного заместителя. Так, конверсия (*E*)-1,4-ди(пиперидин-1-ил)бут-2-ена в реакции с 5 эквивалентами Et_2Zn и CH_2I_2 и 3 эквивалентами AlCl_3 за сутки не превышала 5%. Наибольший выход гомоциклопропиламина **2d** был зафиксирован при циклопропанировании N-металлилпиперидина **1d**. Наличие объемных заместителей (*t*-Oct, *c*-Hex) при атоме азота в алкилзамещенных аллиламинах **1b,c** не препятствовало прохождению реакции циклопропанирования. В отсутствие AlCl_3 гомоциклопропиламины **2a–f** в реакционной массе не обнаруживались.

Аллиламины, имеющие такие выраженные электроноакцепторные заместители при атоме азота, как N-аллиланилин, N,N-диаллиланилин, N,N-диаллилнафталил-1-амин, N-аллилимидазол и N,N-диаллилацетамид, не проявили активности в изучаемой реакции. В то же время, взаимодействие 4-аллилморфолина **1c** с 2.4 эквивалентами Et_2Zn , CH_2I_2 и 1.6 эквивалентом AlCl_3 дает продукт циклопропанирования **2c** с высоким выходом.

При использовании гексана в качестве растворителя в реакции N,N-диэтилаллиламина **1a** с системой реагентов $\text{Et}_2\text{Zn}-\text{CH}_2\text{I}_2-\text{AlCl}_3$, выход гомоциклопропиламина **2a** снижается до 42%, что может быть связано с нерастворимостью AlCl_3 в гексане. В среде эфирных растворителей (диэтилового эфира, тетрагидрофурана, 1,4-диоксана) реакция не идет, вследствие, как мы полагаем, образования малореакционноспособных устойчивых эфиратов солей алюминия.

Предполагаемый механизм реакции включает образование *in situ* Et_3Al вследствие взаимодействия Et_2Zn с AlCl_3 . Последующая реакция Et_3Al с CH_2I_2 приводит к генерированию карбеноида алюминия $\text{Et}_2\text{AlCH}_2\text{I}$, который и является активным циклопропанирующим интермедиатом (схема 2).



- 2a:** $\text{R}' = \text{Et}, \text{R}'' = \text{Et}, \text{R}''' = \text{H}$ (65%)
2b: $\text{R}' = t\text{-Oct}, \text{R}'' = \text{H}, \text{R}''' = \text{H}$ (70%)
2c: $\text{R}', \text{R}'' = (\text{CH}_2)_5, \text{R}''' = \text{H}$ (72%)
2d: $\text{R}', \text{R}'' = (\text{CH}_2)_5, \text{R}''' = \text{Me}$ (85%)
2e: $\text{R}' = c\text{-Hex}, \text{R}'' = \text{H}, \text{R}''' = \text{H}$ (63%)
2f: $\text{R}', \text{R}'' = (\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2, \text{R}''' = \text{H}$ (69%)

Схема 1. Циклопропанирование алкилзамещенных аллиламинов **1a–f**

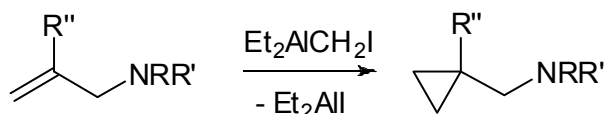
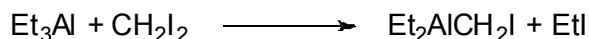
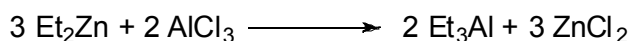


Схема 2. Предполагаемый механизм циклопропанирования алкилзамещенных алиламинов

Таким образом, нами разработан новый метод циклопропанирования алкилзамещенных алиламинов с помощью системы реагентов $\text{Et}_2\text{Zn}-\text{CH}_2\text{I}_2-\text{AlCl}_3$.

Экспериментальная часть

Использовали коммерчески доступный диэтилцинк ($\geq 52\%$ wt. Zn basis) фирмы «Sigma-Aldrich». Дихлорметан перегоняли над P_2O_5 . 2-Алкениламины получали реакцией 2-алкенилбромидов с вторичными аминами ¹⁰.

Спектроскопию ядерного магнитного резонанса проводили на приборе Bruker Avance-400. Спектры ЯМР ^1H записаны при 400 МГц, спектры ЯМР ^{13}C при 100 МГц в CDCl_3 . Нумерация атомов в спектрах ^{13}C - и ^1H -ЯМР соединений **2a-f** показана на рис. 1. Элементный анализ выполнен на приборе Carlo-Erba CHN 1106. Масс-спектры получены на приборе Finnigan 4021. Выходы рассчитывали по количествам цикло- и дициклопропиламинов, выделенных из исходных 2-алкениламинов.

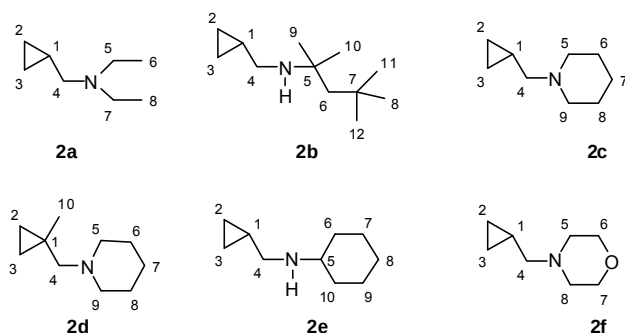


Рис. 1. Нумерация атомов углерода в спектрах ^{13}C - и ^1H -ЯМР соединений **2a-f**.

Общая процедура синтеза циклопропиламинов. В стеклянный реактор на магнитной мешалке в атмосфере сухого аргона при 0 °С помещали 5 мл CH_2Cl_2 , 0.24 мл (2.4 ммоль) Et_2Zn и 0.2144 г (1.6 ммоль) AlCl_3 , затем перемешивали 15 мин. Далее последовательно до-

бавляли замещенный алиламин (2 ммоль) и CH_2I_2 (0.2 мл, 2.4 ммоль). Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 6 ч, после чего добавляли 25%-ный водный раствор NaOH (5 мл). Выпавший осадок отфильтровывали через бумажный фильтр, водный слой экстрагировали диэтиловым эфиром (3×5 мл). Объединенные органические слои промывали водой (10 мл) и сушили над безводным CaCl_2 . Растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток перегоняли, получая замещенный гомоциклопропиламин в виде бесцветного масла.

N-(Циклопропилметил)-N,N-диэтиламин (2a). Выход 65%. Т.кип. 136-140 °С. ЯМР ^1H δ : 0.05-0.15 (м, 2H, C(2,3) H_a), 0.3-0.45 (м, 2H, C(2,3) H_b), 0.85-0.95 (м, 1H, C(1)H), 1.03 (т, $J=7.4$ Гц, 6H, C(6,8) H_3), 2.52 (д, $J=7.2$ Гц, 2H, C(4) H_2), 2.80 (к, $J=7.4$ Гц, 4H, C(5,7) H_2). ЯМР ^{13}C δ : 3.80 (2C, C(2,3)), 7.68 (C(1)), 9.24 (2C, C(6,8)), 46.00 (2C, C(5,7)), 56.29 (C(4)). Масс-спектр m/z (%): 127 (7) $[\text{M}]^+$, 112 (20), 98 (100).

N-(Циклопропилметил)-2,4,4-триметилпентан-2-амин (2b). Выход 70%. Т.кип. 82-85 °С (10 Торр). ЯМР ^1H δ : 0.04-0.08 (м, 2H, C(2,3) H_a), 0.41-0.55 (м, 2H, C(2,3) H_b), 0.85-0.95 (м, 1H, C(1)H), 0.98 (с, 9H, C(8,11,12) H_3), 1.10 (с, 6H, C(9,10) H_3), 1.39 (с, 2H, C(6) H_2), 2.37 (д, $J=6.8$ Гц, 2H, C(4) H_2). ЯМР ^{13}C δ : 3.32 (2C, C(2,3)), 11.88 (C(1)), 28.92 (2C, C(9,10)), 31.57 (C(7)), 31.68 (3C, C(8,11,12)), 47.23 (C(4)), 52.83 (C(6)), 53.79 (C(5)). Масс-спектр m/z (%): 183 (5) $[\text{M}]^+$, 168 (23), 154 (4), 126 (45), 112 (100), 98 (27), 71 (9), 56 (33), 41 (16). Вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}$, %: C, 78.62; H, 13.74; N, 7.64. Найдено, %: C, 78.40; H, 13.65; N, 7.51.

1-(Циклопропилметил)пиперидин (2c). Выход 72%. Т.кип. 71-75 °С (10 Торр). ЯМР ^1H δ : 0.05-0.15 (м, 2H, C(2,3) H_a), 0.45-0.55 (м, 2H, C(2,3) H_b), 0.85-0.95 (м, 1H, C(1)H), 1.45-1.46 (м, 2H, C(7) H_2), 1.55-1.65 (м, 4H, C(6,8) H_2), 2.23 (д, $J=6.8$ Гц, 2H, C(4) H_2), 2.47 (уш.с, 4H, C(5,9) H_2). ЯМР ^{13}C δ : 3.97 (2C, C(2,3)), 8.39 (C(1)), 24.47 (C(7)), 25.95 (2C, C(6,8)), 54.64 (2C, C(5,9)), 64.63 (C(4)). Масс-спектр m/z (%): 129 (9) $[\text{M}]^+$, 114 (21), 100 (100), 86 (42). Вычислено для $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}$, %: C, 77.63; H, 12.31; N, 10.06. Найдено, %: C, 77.70; H, 12.30; N, 9.91.

1-[(1-Метилциклопропил)метил]пиперидин (2d). Выход 85%. Т.кип. 88-90 °С (10 Торр). ЯМР ^1H δ : 0.23 (д, $J=8.8$ Гц, 4H, C(2,3) H_2), 1.10 (с, 3H, C(10) H_3), 1.41-1.42 (м,

2H, C(7)H₂), 1.54-1.60 (м, 4H, C(6,8)H₂), 2.10 (с, 2H, C(4)H₂), 2.35 (уш.с, 4H, C(5,9)H₂). ЯМР ¹³C δ: 12.16 (2C, C(2,3)), 13.24 (C(1)), 21.81 (C(10)), 24.62 (C(7)), 25.91 (2C, C(6,8)), 54.85 (2C, C(5,9)), 68.04 (C(4)). Масс-спектр *m/z* (%): 153 (5) [M]⁺, 138 (36), 124 (100), 110 (34). Вычислено для C₁₀H₁₉N, %: C, 78.37; H, 12.50; N, 9.14. Найдено, %: C, 78.26; H, 12.42; N, 9.25.

N-(Циклопропилметил)циклогексиламин (2e). Выход 63%. Т.кип. 82-85 °C (10 Торр). ЯМР ¹H δ: 0.01-0.05 (м, 2H, C(2,3)H_a), 0.35-0.39 (м, 2H, C(2)H_b), 0.75-0.85 (м, 1H, C(1)H), 0.88-1.15 (м, 10H, C(6-10)H₂), 1.49-1.82 (м, 1H, C(5)H), 2.40 (д, *J*=6.8 Гц, 2H, C(4)H₂). ЯМР ¹³C δ: 3.53 (2C, C(2,3)), 10.68

(C(1)), 24.90 (C(8)), 25.84 (2C, C(7,9)), 32.70 (2C, C(6,10)), 51.52 (C(4)), 56.64 (C(5)). Вычислено для C₁₀H₁₉N, %: C, 78.37; H, 12.50; N, 9.14. Найдено, %: C, 78.40; H, 12.41; N, 9.09.

4-(Циклопропилметил)морфолин (2f). Выход 69%. Т.кип. 80-83 °C (10 Торр). ЯМР ¹H δ: 0.09-0.13 (м, 2H, C(2,3)H_a), 0.50-0.54 (м, 2H, C(2,3)H_b), 0.83-0.90 (м, 1H, C(1)H), 2.26 (д, *J*=4 Гц, 2H, C(4)H₂), 2.53 (уш.с, 4H, C(5,8)H₂), 3.74 (т, *J*=4 Гц, 4H, C(6,7)H₂). ЯМР ¹³C δ: 3.62 (2C, C(2,3)), 8.07 (C(1)), 53.78 (2C, C(5,8)), 64.15 (C(4)), 66.91 (2C, C(6,7)). Масс-спектр *m/z* (%): 141 (11) [M]⁺, 138 (21) [M-Me]⁺, 124 (100), 110 (66). Вычислено для C₈H₁₅NO, %: C, 68.04; H, 10.71; N, 9.92. Найдено, %: C, 67.89; H, 10.78; N, 9.97.

Литература

1. Furukawa J., Kawabata N., Nishimura J. A novel route to cyclopropanes from olefins // *Tetrahedron Lett.*— 1966.— V.7, №28.— Pp.3353-3354.
2. Furukawa J., Kawabata N., Nishimura J. Synthesis of cyclopropanes by the reaction of olefins with dialkylzinc and methylene iodide // *Tetrahedron.*— 1968.— V.24, №1.— Pp.53-58.
3. Denmark S. E., Edwards J. P. A comparison of (chloromethyl)- and (iodomethyl)zinc cyclopropanation reagents // *J. Org. Chem.*— 1991.— V.56, №25.— Pp.6974-6981.
4. Halton B. Advances in strained and interesting organic molecules.— Stamford: JAI Press, 1999.— 262 p.
5. Kadikova R. N., Ramazanov I. R., Zosim T. P., Yaroslavova A. V., Dzhemilev U. M. The synthesis of cyclopropyl amines and cyclopropanols by the reaction of enamines and trimethylsilyl enol ethers with CH₂I₂ and Et₃Al // *Tetrahedron.*— 2015.— V.71, №21.— Pp.3290-3295.
6. Ramazanov I. R., Yaroslavova A. V., Dzhemilev U. M. CH₂I₂-Et₃Al reagent in the cyclopropanation of 2-alkenyl amines // *Tetrahedron Lett.*— 2016.— V.57, №36.— Pp.4024-4026.
7. Ramazanov I. R., Kadikova R. N., Zosim T. P., Dzhemilev U. M., de Meijere A. Synthesis of Spiro[2.2]pentanes and Spiro[2.3]hexanes Employing the Me₃Al/CH₂I₂ Reagent // *European J. Org. Chem.*— 2017.— V.2017, №47.— Pp.7060-7067.
8. Csatayova K. et al. Chemo- and diastereoselective cyclopropanation of allylic amines and carbamates // *Tetrahedron.*— 2010.— V.66, №43.— Pp.8420-8440.
9. Davies S. G., Ling K. B., Roberts P. M., Russell A. J., Thomson J. E. Diastereoselective Simmons-Smith cyclopropanations of allylic amines and carbamates // *Chem. Commun. (Camb.)*— 2007.— №39.— Pp.4029-4031.
10. Kafka S., Cermak J., Novak T., Pudil F., Viden I., Ferles M. Syntheses of Piperazines Substituted on the Nitrogen Atoms with Allyl, Propyl, 2-Hydroxypropyl and 3-Hydroxypropyl Groups // *Collect Czechoslov Chem Commun.*— 1985.— V.50.— Pp.1201-1211.

References

1. Furukawa J., Kawabata N., Nishimura J. [A novel route to cyclopropanes from olefins]. *Tetrahedron Lett.*, 1966, vol.7, no.28, pp.3353-3354.
2. Furukawa J., Kawabata N., Nishimura J. [Synthesis of cyclopropanes by the reaction of olefins with dialkylzinc and methylene iodide]. *Tetrahedron*, 1968, vol.24, no.1, pp.53-58.
3. Denmark S. E., Edwards J. P. [A comparison of (chloromethyl)- and (iodomethyl)zinc cyclopropanation reagents]. *J. Org. Chem.*, 1991, vol.56, no.25, pp.6974-6981.
4. Halton B. [Advances in strained and interesting organic molecules]. Stamford, JAI Press, 1999, 262 p.
5. Kadikova R. N., Ramazanov I. R., Zosim T. P., Yaroslavova A. V., Dzhemilev U. M. [The synthesis of cyclopropyl amines and cyclopropanols by the reaction of enamines and trimethylsilyl enol ethers with CH₂I₂ and Et₃Al]. *Tetrahedron*, 2015, vol.71, no.21, pp.3290-3295.
6. Ramazanov I. R., Yaroslavova A. V., Dzhemilev U. M. [CH₂I₂-Et₃Al reagent in the cyclopropanation of 2-alkenyl amines]. *Tetrahedron Lett.*, 2016, vol.57, no.36, pp.4024-4026.
7. Ramazanov I. R., Kadikova R. N., Zosim T. P., Dzhemilev U. M., de Meijere A. [Synthesis of Spiro[2.2]pentanes and Spiro[2.3]hexanes Employing the Me₃Al/CH₂I₂ Reagent]. *European J. Org. Chem.*, 2017, vol.2017, no.47, pp.7060-7067.
8. Csatayova K. et al. [Chemo- and diastereoselective cyclopropanation of allylic amines and carbamates]. *Tetrahedron*, 2010, vol.66, no.43, pp.8420-8440.
9. Davies S. G., Ling K. B., Roberts P. M., Russell A. J., Thomson J. E. [Diastereoselective Simmons-Smith cyclopropanations of allylic amines and carbamates]. *Chem. Commun. (Camb.)*, 2007, no.39, pp.4029-4031.
10. Kafka S., Cermak J., Novak T., Pudil F., Viden I., Ferles M. [Syntheses of Piperazines Substituted on the Nitrogen Atoms with Allyl, Propyl, 2-Hydroxypropyl and 3-Hydroxypropyl Groups]. *Collect Czechoslov Chem Commun.*, 1985, vol.50, pp.1201-1211.

А. В. Митягина (асп.), Н. И. Петухова (к.б.н., доц.), Ф. А. Прищепов (к.т.н., доц.),
В. В. Зорин (чл.-корр. АН РБ, д.х.н., проф., зав. каф.)

ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ 5-ГЕКСЕН-2-ОНА В *S*-5-ГЕКСЕН-2-ОЛ С ПОМОЩЬЮ МЕТИЛОТРОФНЫХ ДРОЖЖЕЙ В ПРИСУТСТВИИ ИЗОПРОПАНОЛА

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

A. V. Mityagina, N. I. Petukhova, F. A. Prishchepov, V. V. Zorin

ENANTIOSELECTIVE REDUCTION OF 5-HEXEN-2-ONE TO (*S*)-5-HEXEN-2-OL BY METHYLOTROPHIC YEASTS IN PRESENCE OF ISOPROPANOL

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

Найден новый цельноклеточный биокатализатор, перспективный для разработки методов энантиоселективного восстановления карбонилсодержащих соединений в энантиомерно чистые вторичные спирты. Установлено, что биокатализатор проявляет высокую активность и энантиоселективность в присутствии изопропанола как экзогенного восстановителя. Показано, что биовосстановление 5-гексен-2-она протекает с образованием *S*-5-гексен-2-ола высокой чистоты (не менее 99% *ee*). Подобраны условия, в которых 5-гексен-2-он в концентрации 15 г/л восстанавливается в *S*-5-гексен-2-ол с выходом 89%.

Ключевые слова: биовосстановление кетонов; 5-гексен-2-он; (*S*)-5-гексен-2-ол; дрожжи; энантиоселективный биокатализ.

Важнейшими промежуточными соединениями в синтезе многих современных лекарственных веществ и экологически безопасных инсектицидов являются энантиомерно чистые вторичные спирты^{1–8}. В частности, *S*-5-гексен-2-ол является предшественником (2*S*,7*S*)-дibuтироксинонана — полового феромона апельсиновой галлицы (*Sitodiplosis mosellana*)⁷ и (–)-спонгодипсина — противоопухолевого препарата, проявляющего высокую цитотоксическую и антипролиферативную активность⁸.

Перспективным подходом для получения энантиомерно чистых вторичных спиртов яв-

A new promising cell biocatalyst for the enantioselective synthesis of enantiomerically pure secondary alcohols by carbonyl reduction was found. It was detected that the biocatalyst is specific to isopropanol as co-substrate. It is shown that 5-hexen-2-one is reduced to optically pure (*S*)-5-hexen-2-ol (>99% *ee*). The optimal conditions under which the conversion of 5-hexen-2-one in concentration of 15 g/L to (*S*)-5-hexen-2-ol is performed with the yield of 89% were established.

Key words: bioreduction of ketones; enantioselective biocatalysis; 5-hexen-2-one; *S*-5-hexen-2-ol; yeast.

ляется биокаталитическое восстановление prochиральных кетонов с помощью целых клеток микроорганизмов в присутствии экзогенного восстановителя^{1–3, 9–12}. Наиболее часто в качестве биокатализаторов в таких процессах используются дрожжи, обладающие, как известно, высокой карбонилредуктазной активностью¹³.

Ранее было показано, что ряд дрожжевых культур могут восстанавливать 5-гексен-2-он в отсутствие экзогенного восстановителя с высокой конверсией, но низкой энантиоселективностью¹⁴. Внесение в реакционную смесь изопропанола увеличивает селективность этого процесса¹⁵. Предложен метод получения энантиомерно чистого *S*-5-гексен-2-ола (не менее 99% *ee*) с вы-

Дата поступления 13.07.21

ходом 88% восстановлением 5-гексен-2-она (5 г/л) в присутствии 5% изопропанола и дрожжей *Pichia fermentans* 87-9. Однако существенным недостатком этого метода является потребность в высокой концентрации дрожжевой биомассы (80 г/л абсолютно сухой биомассы) ¹⁶.

С целью разработки более эффективного метода получения *S*-5-гексен-2-ола в данной работе осуществлен поиск новой дрожжевой культуры, способной осуществлять энантиоселективное восстановление 5-гексен-2-она в присутствии изопропанола при более низкой концентрации биомассы, а также подбор оптимальных условий трансформации для наиболее перспективного биокатализатора.

Поиск перспективной культуры осуществляли среди 39 изолятов дрожжей, выделенных из почвы, сточных вод нефтехимических предприятий, поверхности растений.

Восстановление 5-гексен-2-она осуществляли с помощью трехсуточной биомассы дрожжей в течение 4 ч при температуре 30 °С в 0.1 М фосфатном буфере (рН 7.0), содержащем 5 г/л субстрата и 5% изопропанола. Биомассу дрожжей вносили в реакционную смесь в концентрации 40 г/л (асб).

В результате тестирования дрожжей в указанных условиях были выявлены 23 культуры, восстанавливающие субстрат с конверсией более 10% (рис. 1). Исследование продуктов трансформации методом энантиоселективной ГЖХ показало, что все тестируемые микроорганизмы катализируют процесс с преимущественным образованием *S*-5-гексен-2-ола. Энантиомерный избыток полученных продуктов варьировал от 19 до 99.3 % в зависимости от культуры.

Энантиомерно чистый продукт (не менее 99% *ee*) с выходом более 60% был получен при помощи 5 дрожжевых культур (рис. 1). Наиболее активно осуществлял восстановление 5-гексен-2-она изолят ДГР-3, близкий по своим морфологическим, культуральным и биохимическим характеристикам к метилотрофным дрожжам рода *Ogataea* ¹⁷. В его присутствии выход *S*-5-гексен-2-ола достигал 88% при энантиомерной чистоте 99.3% *ee*.

По этим показателям культура ДГР-3 сопоставима с эффективностью дрожжей *Pichia fermentans* 87-9 ¹⁶, но при этом требуется в 2 раза меньший расход биомассы.

Таким образом, найден новый перспективный клеточный биокатализатор (клетки метилотрофных дрожжей ДГР-3) для энантиоселективного восстановления 5-гексен-2-она в *S*-5-гексен-2-ол.

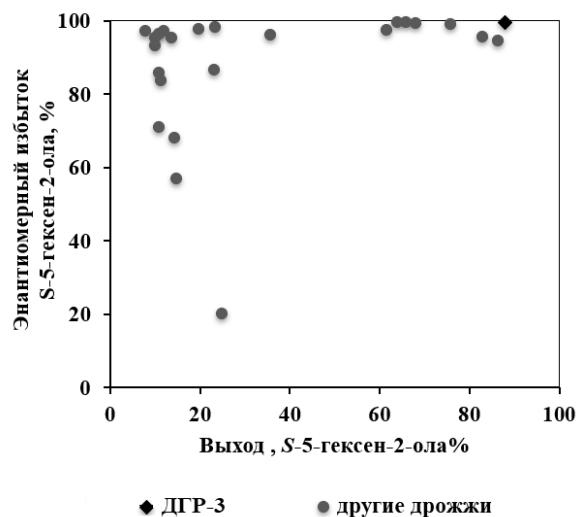


Рис. 1. Выход и энантиомерная чистота *S*-5-гексен-2-ола при восстановлении 5-гексен-2-она (5 г/л) в 0.1 М фосфатном буфере (рН 7.0), содержащем 5% изопропанола и 40 г/л биомассы дрожжей, при температуре 30 °С в течение 4 ч

При поиске оптимального экзогенного восстановителя для восстановления 5-гексен-2-она с помощью найденного биокатализатора было установлено, что замена изопропанола на такие известные альтернативные доноры атомов водорода, как этанол, бутанол-2, циклогексанол и глюкоза, также используемые в реакциях биовосстановления кетонов ^{18–25}, является не эффективной. В случае использования глюкозы и этанола конверсия субстрата была близка к контролю (без добавления экзогенного восстановителя), а при использовании бутанола-2 и циклогексанола была даже ниже, чем в контрольном варианте (рис. 2).

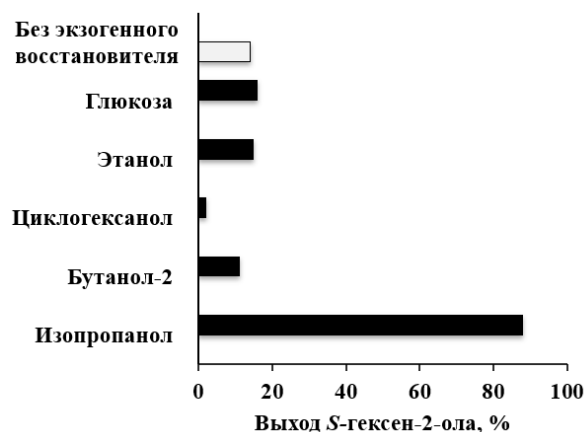
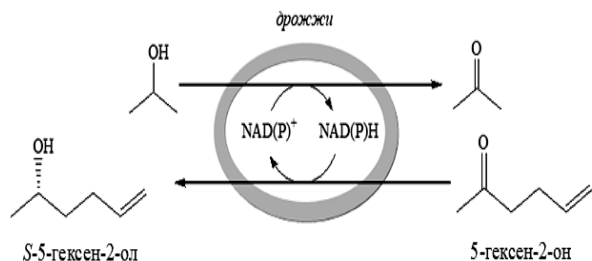


Рис. 2. Выход *S*-5-гексен-2-ола при восстановлении 5-гексен-2-она с помощью дрожжей ДГР-3 в присутствии различных экзогенных восстановителей в течение 4 ч при 30 °С в 0.1 М фосфатном буфере (рН 7.0), содержащем 5% изопропанола, 5 г/л субстрата и 40 г/л биомассы

На основании литературных данных ^{23–25} и полученных результатов можно предположить, что в клетках дрожжей ДГР-3 имеется никотинамиддинуклеотид- или никотинамиддениндинуклеотидфосфат-зависимая ферментативная система, катализирующая каскад окислительно-восстановительных реакций с использованием изопропанола в качестве экзогенного восстановителя для регенерации кофермента.



Для подбора оптимальных условий восстановления 5-гексен-2-она с помощью дрожжей ДГР-3 в присутствии изопропанола исследовали зависимость выхода продукта от кислотности среды, температуры, концентрации субстрата и экзогенного восстановителя. Время реакции составляло 4 ч.

В результате исследования было установлено, что наиболее эффективно процесс протекает при pH 7.0 (рис. 3а) и температуре 30–35 °С (рис. 3б).

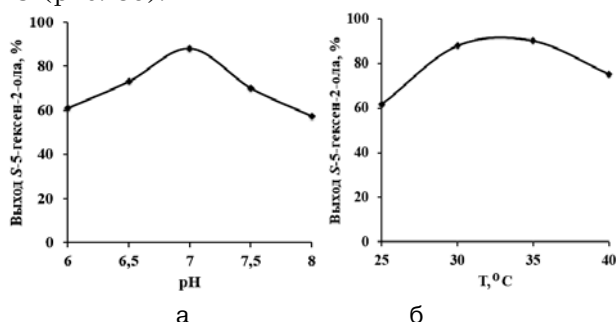


Рис. 3. Зависимость выхода S-5-гексен-2-ола от кислотности среды (а) и температуры (б) при восстановлении 5-гексен-2-она в 0.1 М фосфатном буфере, содержащем 5% изопропанола, 5 г/л субстрата и 40 г/л дрожжей ДГР-3, в течение 4 ч

Оптимальная концентрация изопропанола в реакционной смеси находится в области 5–7.5 % (рис. 4а). Увеличение концентрации экзогенного восстановителя свыше 10% негативно влияет на восстановительные свойства биомассы.

Наибольший выход S-5-гексен-2-ола достигается при начальной концентрации 5-гексен-2-она 5 г/л (рис. 4б). Однако даже при начальной концентрации субстрата 15 г/л выход продукта составляет ~50%.

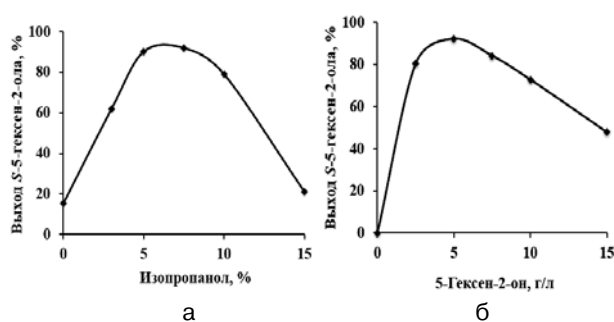


Рис. 4. Зависимость выхода S-5-гексен-2-ола от концентрации изопропанола (а) и субстрата (б) при восстановлении 5-гексен-2-она в течение 4 ч при 35 °С в 0.1 М фосфатном буфере (pH 7.0), содержащем 40 г/л биомассы дрожжей ДГР-3

Исследование динамики восстановления 5-гексен-2-она при оптимальной начальной концентрации субстрата (5 г/л) показало, что в течение 4 ч выход продукта достигает своего максимального значения — 92% (рис. 5). При этом S-5-гексен-2-ол образуется с энантиомерным избытком не менее 99%.

Увеличение продолжительности реакции до 12 ч позволяет также достичь высокого выхода (89%) энантиомерно чистого S-5-гексен-2-ола (не менее 99% ee) при более высокой начальной концентрации субстрата — 15 г/л (рис. 5).

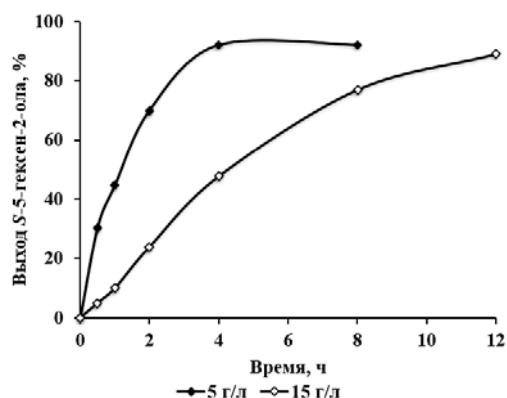


Рис. 5. Динамика выхода S-5-гексен-2-ола при восстановлении 5-гексен-2-она в при 35 °С в 0.1 М буфере, содержащем 7.5% изопропанола и 40 г/л биомассы дрожжей ДГР-3, при начальной концентрации субстрата 5 и 15 г/л

Таким образом, полученные результаты показывают, что с помощью нового клеточного биокатализатора на основе метилотрофных дрожжей ДГР-3 может быть реализован более эффективный метод получения S-5-гексен-2-ола (не менее 99% ee) по сравнению с описанным ранее штаммом *Pichia fermentans* 87-9 ¹⁶. Преимущество связано как с более низким расходом биомассы, так и возможностью работать

при более высокой концентрации субстрата. Последнее преимущество особенно важно, поскольку значительные расходы приходится на стадию выделения целевого продукта.

Учитывая широкую субстратную специфичность дрожжевых карбонилредуктаз ^{9, 26, 27}, можно полагать, что найденный биокатализатор будет полезным для разработки методов энантиоселективного восстановления ряда других практически важных карбонилсодержащих соединений, с использованием в качестве экзогенного восстановителя доступного изопропанола.

Экспериментальная часть

Биомассу микроорганизмов для трансформации выращивали в течение трех суток при температуре 30 °С на среде, содержащей 1% глюкозы, 0.5% дрожжевого экстракта, 1.5% агара, 0.05% NaCl, 0.04% MgSO₄, 0.3% (NH₄)₂SO₄, 0.1% KН₂РO₄ и 0.01% K₂НРO₄.

Тестирование дрожжевых культур на способность восстанавливать 5-гексен-2-он осуществляли при 30 °С в 0.1 М фосфатном буфере (рН 7), содержащем изопропанол (5%), биомассу микроорганизмов (40 г/л асб) и субстрат (5 г/л), при перемешивании в течение 4 ч.

При поиске оптимальных исследований условий восстановления 5-гексен-2-она в *S*-5-гексен-2-ол с помощью дрожжей ДГР-3 (40 г/л асб) варьировали значения кислотности среды (рН от 6.0 до 8.0); температуры (от 25 до 40 °С); концентрации 5-гексен-2-она (от 0 до 15 г/л) и изопропанола (от 0 до 15 %).

В экспериментах по поиску оптимального экзогенного восстановителя вместо изопропанола в реакционную смесь вносили глюкозу (2%), этанол (5%), бутанол-2 (5%) или циклогексанол (5%). В качестве контроля использовали вариант без добавления экзогенного восстановителя.

Для текущего контроля реакции отбирали пробы реакционной смеси. Полученные пробы центрифугировали 10 мин при 7000 об/мин, дважды экстрагировали этилацетатом, экстракт осушали безводным MgSO₄. Текущий контроль концентрации субстрата и продукта

в пробах осуществляли на хроматографе «Хроматек Кристалл 5000.2» с пламенно-ионизационным детектором на хиральной капиллярной колонке Supelco BetaDEX 110 (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм). Режим анализа: температура испарителя 220 °С, температура детектора 220 °С, температура колонки 60–220 °С, скорость нагрева 5 °С/мин, давление газа-носителя 100 кПа, расход водорода 25 мл/мин, расход воздуха 250 мл/мин, газ-носитель – гелий).

В качестве стандартного образца продукта трансформации использовали рацемическую смесь 5-гексен-2-ола, полученную встречным синтезом путем восстановления 5-гексен-2-она борогидридом натрия.

Выделение *S*-5-гексен-2-ола производили из осветленной центрифугированием реакционной смеси (15 мин при 9000 об/мин). Продукт трансформации высаливали NaCl и трехкратно экстрагировали равным объемом диэтилового эфира. Экстракт осушали над обезвоженным сульфатом натрия, концентрировали на ротаторно-пленочном испарителе и фракционировали на хроматографической колонке с силикагелем Merk 60 (0.063–0.200 мм), элюент – гексан:этилацетат (8:1).

Конфигурацию *S*-5-гексен-2-ола определяли поляриметрически на поляриметре Perkin Elmer-141-МС. Стандартная величина удельного вращения *S*-(+)-5-гексен-2-ола – $[\alpha]_D^{25} + 15$ ($c = 1.0\%$, CHCl₃), *R*-(-)-5-гексен-2-ола – $[\alpha]_D^{25} - 15$ ($c = 1.0\%$, CHCl₃) ²⁸.

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре «BRUKER AM-300» (рабочая частота 500.13 МГц для ¹H и 126.76 МГц для ¹³C) в растворах CDCl₃. За внутренний стандарт принимали значение сигналов хлороформа: в ЯМР ¹H – примесь протонов в дейтерированном растворителе (δ 7.27 м.д.), в ЯМР ¹³C – средний сигнал CDCl₃ (δ 77.00 м.д.).

Спектр ЯМР ¹H в CDCl₃, δ , м.д.: 1.11 д (3H, CH₃), 1.36-1.55 м (2H, CH₂), 1.96-2.16 м (2H, CH₂CH=), 2.91 уш. с (1H, OH), 3.66-3.76 м (1H, CHOH), 4.86-4.99 м (2H, CH₂=), 5.68-5.82 м (1H, CH=). Спектр ЯМР ¹³C в CDCl₃, δ , м.д.: 23.07 (1C, CH₃), 29.88 (1C, CH₂), 38.00 (1C, CH₂), 67.06 (1C, CHOH), 114.32 (1C, CH₂=), 138.33 (1C, CH=).

Литература

1. Patel R. N. Synthesis of Chiral Pharmaceutical Intermediates by Biocatalysis // *Coord. Chem. Rev.* – 2008. – V.252, №5-7. – Pp.659-701.
2. Pollard D. J., Woodley J. M. Biocatalysis for Pharmaceutical Intermediates: The Future Is Now // *Trends Biotechnol.* – 2007. – V.25, №2. – Pp. 66-73.

References

1. Patel R. N. [Synthesis of Chiral Pharmaceutical Intermediates by Biocatalysis]. *Coord. Chem. Rev.*, 2008, vol.52, no.5-7, pp.659-701.
2. Pollard D. J., Woodley J. M. [Biocatalysis for Pharmaceutical Intermediates: The Future Is Now]. *Trends Biotechnol.*, 2007, vol.25, no.2, pp. 66-73.

3. Huisman G. W., Liang J., Krebber A. Practical chiral alcohol manufacture using ketoreductases // *Current Opinion in Chemical Biology*.— 2010.— V.14, №2.— Pp.122-129.
4. Kharisov R.Ya., Ishmuratova N.M., Ishmuratov G.Yu., Tolstikov G.A., Petukhova N.I., Davletova A.R., Zorin V.V. Insect pheromones and their analogs. LX. Stereocontrolled synthesis of sex pheromones of *Drosophila mulleri* and mayetiola // *Chemistry of Natural Compounds*.— 2000.— V.36, №2.— Pp.210-212.
5. Zorin V. V., Petukhova N. I., Shakhmaev R. N. Promising directions for utilization of glycerol-containing waste from biodiesel fuel production // *Russian Journal of General Chemistry*.— 2012.— V.5, №82.— Pp.1013-1026.
6. Petukhova N. I., Kon'shina I. I., Spivak A. Yu., Odinokov V. N., Zorin V. V. Novel Biocatalyst for Productions of *S*(-)-2-[6-Benzoyloxy-2,5,7,8-Tetramethylchroman-2-yl] Ethanol — Precursor of Natural α -Tocols // *Applied Biochemistry and Microbiology*.— 2017.— V.53, №2.— Pp.187-193.
7. Hooper A.M., Dufour S., Willaert S.P., Pickett J.A. Synthesis of (2*S*,7*S*)-dibutyroxynonane, the sex pheromone of the orange wheat blossom midge, *Sitodiplosis mosellana* (Gehin) (Diptera: Cecidomyiidae), by diastereoselective silicon-tethered ring-closing metathesis // *Tetrahedron Lett.*—2007.— V.48, №34.— Pp.5991-5994.
8. Grassia A., Bruno I., Debitus C., Marzocco S., Pinto A., Gomez-Paloma L., Riccio R. Spongidepsin, a new cytotoxic macrolide from *Spongia* sp. // *Tetrahedron*.— 2001.— V.57, №29.— Pp.6257-6260.
9. de Carvalho C. C. C. R. Whole Cell Biocatalysts: Essential Workers from Nature to the Industry // *Microb. Biotechnol.*— 2017.— V.10, №2.— Pp.250-263.
10. Goldberg K., Schroer K., Lutz S., Liese A. Biocatalytic ketone reduction — a powerful tool for the production of chiral alcohols — part II: whole-cell reductions // *Applied Microbiology And Biotechnology*.— 2007.— V.76, №1.— Pp.249-255.
11. Yan Ni, Jian-He Xu. Biocatalytic ketone reduction: A green and efficient access to enantiopure alcohols // *Biotechnology Advances*.— 2012.— V.30, №6.— Pp.1279-1288.
12. Hollmann F., Opperman D. J., Paul C. E. Biocatalytic Reduction Reactions from a Chemists Perspective // *Angew. Chem. Int. Ed.*— 2021.— V.60, №11.— Pp.5644-5665.
13. Nagy-Gyo L., Lacatus M., Balogh-Weiser D., Csuka P., Bodai V., Erdelyi B., Molnar Z., Hornyanszky G., Paizs C., Poppe L. How to Turn Yeast Cells into a Sustainable and Switchable Biocatalyst On-Demand Catalysis of Ketone Bioreduction or Acyloin Condensation // *ACS Sustainable Chem. Eng.*— 2019.— V.7.— Pp.19375-19383.
14. Калимуллина Л.Я., Шакиров А.Н., Шахмаев Р.Н., Петухова Н.И., Зорин В.В. Скрининг биокатализаторов для энантиоселективного восстановления 5-гексен-2-она // *Баш. хим. ж.*— 2009.— Т.16, №4.— С.74-76.
15. Василова Л. Я., Шакиров А. Н., Шахмаев Р. Н., Петухова Н. И., Зорин В. В. Поиск подхо-
3. Huisman G. W., Liang J., Krebber A. [Practical chiral alcohol manufacture using ketoreductases]. *Current Opinion in Chemical Biology*, 2010, vol.14, no.2, pp.122-129.
4. Kharisov R.Ya., Ishmuratova N.M., Ishmuratov G.Yu., Tolstikov G.A., Petukhova N.I., Davletova A.R., Zorin V.V. [Insect pheromones and their analogs. LX. Stereocontrolled synthesis of sex pheromones of *Drosophila mulleri* and mayetiola]. *Chemistry of Natural Compounds*, 2000, vol.36, no.2.— Pp.210-212.
5. Zorin V. V., Petukhova N. I., Shakhmaev R. N. [Promising directions for utilization of glycerol-containing waste from biodiesel fuel production]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2012, vol.5, no.82, pp.1013-1026.
6. Petukhova N. I., Kon'shina I. I., Spivak A. Yu., Odinokov V. N., Zorin V. V. [Novel Biocatalyst for Productions of *S*(-)-2-[6-Benzoyloxy-2,5,7,8-Tetramethylchroman-2-yl] Ethanol — Precursor of Natural α -Tocols]. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 2017, vol.53, no.2, pp.187-193.
7. Hooper A.M., Dufour S., Willaert S.P., Pickett J.A. [Synthesis of (2*S*,7*S*)-dibutyroxynonane, the sex pheromone of the orange wheat blossom midge, *Sitodiplosis mosellana* (Gehin) (Diptera: Cecidomyiidae), by diastereoselective silicon-tethered ring-closing metathesis]. *Tetrahedron Lett.*, 2007, vol.48, no.34, pp.5991-5994.
8. Grassia A., Bruno I., Debitus C., Marzocco S., Pinto A., Gomez-Paloma L., Riccio R. [Spongidepsin, a new cytotoxic macrolide from *Spongia* sp.]. *Tetrahedron*, 2001, vol.57, no.29, pp.6257-6260.
9. de Carvalho C.C.C.R. [Whole Cell Biocatalysts: Essential Workers from Nature to the Industry]. *Microb. Biotechnol.*, 2017, vol.10, no.2, pp.250-263.
10. Goldberg K., Schroer K., Lutz S., Liese A. [Biocatalytic ketone reduction — a powerful tool for the production of chiral alcohols — part II: whole-cell reductions]. *Applied Microbiology And Biotechnology*, 2007, vol.76, no.1, pp.249-255.
11. Yan Ni, Jian-He Xu [Biocatalytic ketone reduction: A green and efficient access to enantiopure alcohols]. *Biotechnology Advances*, 2012, vol.30, no.6, pp.1279-1288.
12. Hollmann F., Opperman D. J., Paul C. E. [Biocatalytic Reduction Reactions from a Chemists Perspective]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, vol.60, no.11, pp.5644-5665.
13. Nagy-Gyo L., Lacatus M., Balogh-Weiser D., Csuka P., Bodai V., Erdelyi B., Molnar Z., Hornyanszky G., Paizs C., Poppe L. [How to Turn Yeast Cells into a Sustainable and Switchable Biocatalyst On-Demand Catalysis of Ketone Bioreduction or Acyloin Condensation]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, vol.7, pp.19375-19383.
14. Kalimullina L. Ia., Shakirov A. N., Shakhmaev R. N., Petukhova N. I., Zorin V. V. *Skrining biokatalizatorov dlia enantioselektivnogo vosstanovleniia 5-geksen-2-ona* [Screening of biocatalyst for enantioselective reduction of 5-hexen-2-on]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2009, vol.16, no.4, pp.74-76.
15. Vasilova L. Ia., Shakirov A. N., Shakhmaev R. N., Petukhova N. I., Zorin V. V. *Poisk podkhodov k stereokontroliu biokatalizatorov protsessa vosstanovleniia 5-geksen-2-ona* [Approaches to stereo-

- дов к стереоконтролю биокатализаторов процесса восстановления 5-гексен-2-она // Баш. хим. ж.— 2010.— Т.17, №5.— С.32-36.
16. Шакиров А. Н., Дельмухаметов Р. Р., Шахмаев Р. Н., Петухова Н. И., Зорин В. В. Глицерин — сырье для получения биокатализатора энантиоселективного восстановления 5-гексен-2-она в (S)-5-гексен-2-ол — ключевой синтон низкомолекулярных биорегуляторов // Экологическая химия.— 2012.— Т.21, №3.— С.187-192.
17. Kurtzman C., Fell J.W., Boekhout T. The Yeasts.— Elsevier Science, 2011.— 2354 p.
18. Tassano E., Hall M. Enzymatic self-sufficient hydride transfer processes // Chem. Soc. Rev.— 2019.— V.48.— P.5596.
19. Ni Y., Li Ch.-X., Wang L.-J., Zhang J., Xu J.-H. Highly stereoselective reduction of prochiral ketones by a bacterial reductase coupled with cofactor regeneration // Org. Biomol. Chem.— 2011.— V.9, №15.— Pp.5463-5468.
20. Yan Z., Nie Y., Xu Y., Liu X., Xiao R. Biocatalytic reduction of prochiral aromatic ketones to optically pure alcohols by a coupled enzyme system for cofactor regeneration // Tetrahedron Letters.— 2011.— V.52, №9.— Pp. 999-1002.
21. Broussy S., Cheloha R. W., Berkowitz D. B. Enantioselective, Ketoreductase-Based Entry into Pharmaceutical Building Blocks: Ethanol as Tunable Nicotinamide Reductant // Org. Lett.— 2009.— V.11, №2.— Pp.305-308.
22. Honda K., Ono T., Okano K., Miyake R., Dekishima Y., Kawabata H. Expression of engineered carbonyl reductase from *Ogataea minuta* in *Rhodococcus opacus* and its application to whole-cell bioconversion in anhydrous solvents // J. Biosci. Bioeng.— 2019.— V.127, №2.— Pp.145-149.
23. Dascier D., Kambourakis S., Hua L., Rozzell J. D., Stewart J.D. Influence of cofactor regeneration strategies on preparative-scale, asymmetric carbonyl reductions by engineering *Escherichia coli* // Amer. Chem. Soc.— 2014.— V.1, №18.— Pp.793-800.
24. Goldberg K., Edegger K., Kroutil W., Liese A. Overcoming the thermodynamic limitation in asymmetric hydrogen transfer reactions catalyzed by whole cells // Biotechnol. Bioeng.— 2006.— V.95, №1.— Pp.192-198.
25. Schroer K., Tacha E., Lutz S. Process intensification for substrate coupled whole cell ketone reduction by in situ acetone removal // Org. Process Res. Dev.— 2007.— V.11, №5.— Pp.836-841.
26. Шакиров А. Н., Петухова Н. И., Зорин В. В. Энантиоселективное восстановление карбонилсодержащих соединений с помощью дрожжей *Pichia fermentans* 87-9 // Баш. хим. ж.— 2013.— Т.20, №4.— С.59-63.
27. Goldberg K., Schroer K., Lutz S., Liese A. Biocatalytic ketone reduction — a powerful tool for the production of chiral alcohols — part I: processes with isolated enzymes // Appl. Microbiol. Biotechnol.— 2007.— V.76, №2.— Pp.237-248.
28. Каталог продукции фирмы Aldrich [Электронный ресурс]: <https://www.sigmaaldrich.com/RU/ru>
16. Shakirov A. N., Del'mukhametov R. R., Shakhmaev R. N., Petukhova N. I., Zorin V. V. *Glitserin — syr'e dlya polucheniya biokatalizatora enantioselektivnogo vosstanovleniya 5-geksen-2-ona v (S)-5-geksen-2-ol — klyuchevoi sinton nizkomolekulyarnykh bioregulyatorov* [Glycerol is the feed to obtain biocatalyst for enantioselective reduction of 5-hexen-2-one to (S)-5-hexen-2-ol] *Ekologicheskaya khimiya* [Environmental chemistry], 2012, vol.21, no.3, pp.187-192.
17. Kurtzman C., Fell J.W., Boekhout T. [The Yeasts]. Elsevier Science, 2011, 2354 p.
18. Tassano E., Hall M. [Enzymatic self-sufficient hydride transfer processes]. *Chem. Soc. Rev.*, 2019, vol.48, p.5596.
19. Ni Y., Li Ch.-X., Wang L.-J., Zhang J., Xu J.-H. [Highly stereoselective reduction of prochiral ketones by a bacterial reductase coupled with cofactor regeneration]. *Org. Biomol. Chem.*, 2011, vol.9, no.15, pp.5463-5468.
20. Yan Z., Nie Y., Xu Y., Liu X., Xiao R. [Biocatalytic reduction of prochiral aromatic ketones to optically pure alcohols by a coupled enzyme system for cofactor regeneration]. *Tetrahedron Letters*, 2011, vol.52, no.9, pp.999-1002.
21. Broussy S., Cheloha R. W., Berkowitz D. B. [Enantioselective, Ketoreductase-Based Entry into Pharmaceutical Building Blocks: Ethanol as Tunable Nicotinamide Reductant]. *Org. Lett.*, 2009, vol.11, no.2, pp.305-308.
22. Honda K., Ono T., Okano K., Miyake R., Dekishima Y., Kawabata H. [Expression of engineered carbonyl reductase from *Ogataea minuta* in *Rhodococcus opacus* and its application to whole-cell bioconversion in anhydrous solvents]. *J. Biosci. Bioeng.*, 2019, vol.127, no.2, pp.145-149.
23. Dascier D., Kambourakis S., Hua L., Rozzell J. D., Stewart J.D. [Influence of cofactor regeneration strategies on preparative-scale, asymmetric carbonyl reductions by engineering *Escherichia coli*]. *Amer. Chem. Soc.*, 2014, vol.1, no.18, pp.793-800.
24. Goldberg K., Edegger K., Kroutil W., Liese A. [Overcoming the thermodynamic limitation in asymmetric hydrogen transfer reactions catalyzed by whole cells]. *Biotechnol Bioeng.*, 2006, vol.95, no.1, pp.192-198.
25. Schroer K., Tacha E., Lutz S. [Process intensification for substrate coupled whole cell ketone reduction by in situ acetone removal]. *Org. Process Res. Dev.*, 2007, vol.11, no.5, pp.836-841.
26. Shakirov A. N., Petukhova N. I., Zorin V. V. *Enantioselektivnoe vosstanovlenie karbonilsoderzhashchikh soedinenii s pomoshch'iu drozhdzhei Pichia fermentans 87-9* [Enantioselective reduction of carbonyl compounds by yeasts *Pichia fermentans* 87-9]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2013, vol.20, no.4, pp.59-63.
27. Goldberg K., Schroer K., Lutz S., Liese A. [Biocatalytic ketone reduction — a powerful tool for the production of chiral alcohols — part I: processes with isolated enzymes]. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2007, vol.76, no.2, pp. 237-248.
28. *Katalog na produktiiu firmy Aldrich* [Aldrich product catalog]. Available at: <https://www.sigmaaldrich.com/RU/ru>

Н. М. Абдуллаева (н.с), С. Э. Мамедов (д.х.н., проф.)

АЛКИЛИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА ИЗОПРОПАНОЛОМ НА ЦЕОЛИТЕ ТИПА ZSM-5, МОДИФИЦИРОВАННОМ МАГНИЕМ И ФОСФОРОМ

Бакинский государственный университет, кафедра физической и коллоидной химии
AZ1148, Республика Азербайджан, г. Баку, ул. З. Халилова, 23; e-mail: nigaramirova@yandex.ru

N. M. Abdullaeva, S. E. Mamedov

TOLUENE ALKYLATION WITH ISOPROPANOL ON ZEOLITE TYPE ZSM-5 MODIFIED WITH MAGNESIUM AND PHOSPHORUS

Baku State University

23, Z. Khalilova Str., Baku, AZ1148, Azerbaijan Republic; e-mail: nigaramirova@yandex.ru

В интервале температур 250–350 °С изучено влияние природы и концентрации модификаторов (Mg, P) на текстурные, кислотные и каталитические свойства цеолита типа ZSM-5 в реакции алкилирования толуола изопропанолом. На немодифицированном катализаторе HZSM-5 алкилирование протекает неселективно. При 330–350 °С содержание изопропилтолуола (4-ИПТ) в смеси изопропилтолуолов (ИПТ) составляет 34.3–44.2 %. Оксид магния играет важную роль в селективности продуктов реакции и в распределении изомеров ИПТ. Модифицирование цеолита HZSM-5 магнием способствует увеличению селективности по ИПТ до 69.6% мас. и резкому увеличению содержания 4-ИПТ в смеси ИПТ до 70.8%. Дополнительное модифицирование катализатора 5% Mg-HZSM-5 гидрофосфатом аммония существенно влияет на его каталитические свойства. Распределение изопропилтолуолов зависит от содержания и от концентрации фосфора в катализаторе. Увеличение концентрации фосфора в составе 5% Mg-HZSM-5 до 3.0% мас. приводит к значительному снижению побочных продуктов, увеличению селективности по ИПТ (73.5–76.0 %), а также увеличению содержания 4-ИПТ в смеси ИПТ до 76.2%. Дальнейшее увеличение содержания фосфора в 5% Mg-HZSM-5 заметно снижает селективность по ИПТ (69.6–72.1 %). Установлено, что с увеличением содержания модификаторов происходит уменьшение удельной поверхности, объема пор и концентрации сильных кислотных центров цеолита, что оказывает решающее влияние на селективность реакции и селективность по *n*-ИПТ. Максимальная селективность по *n*-ИПТ (76.2%) достигается на цеолите, содержащем 5.0% мас. Mg и 3.0% мас. P.

Ключевые слова: алкилирование; изопропанол, магний; *para*-селективность; толуол; фосфор; цеолит ZSM-5.

In the temperature range 250–350 °C, the effect of the nature and concentration of modifiers (Mg, P) on the textural, acidic and catalytic properties of a zeolite of the ZSM-5 type in the alkylation of toluene with isopropanol has been studied. On the unmodified HZSM-5 catalyst, the alkylation proceeds nonselectively. At 330–350 °C, the isopropyltoluene (4-IPT) content in the isopropyltoluene (IPT) mixture is 34.3–44.2 %. Magnesium oxide plays an important role in the selectivity of the reaction products and in the distribution of isopropyltoluene isomers. Modification of the HZSM-5 zeolite with magnesium increases the selectivity for IPT to 69.6 wt % and a sharp increase in the content of 4-IPT in the IPT mixture to 70.8%. Additional modification of the catalyst with 5% Mg-HZSM-5 with ammonium hydrogen phosphate significantly affects its catalytic properties. The distribution of isopropyltoluenes depends on the content and concentration of phosphorus in the catalyst. An increase in the phosphorus concentration in the composition of 5% Mg-HZSM-5 to 3.0 wt.% Leads to a significant decrease in by-products, an increase in IPT selectivity (73.5–76.0 %), as well as an increase in the content of 4-IPT in the mixture. IPT up to 76.2%. A further increase in the phosphorus content in 5% Mg-HZSM-5 significantly reduces the selectivity for IPT. 69.6–72.1 decisive influence on the selectivity of the reaction products and the selectivity for *p*-isopropyltoluene (*p*-IPT). The maximum selectivity for *p*-IPT (76.2%) is achieved on a zeolite containing 5.0 wt% Mg and 3.0 wt% P.

Key words: alkylation; isopropanol; magnesium, *para*-selectivity; phosphorus; toluene; zeolite ZSM-5.

Дата поступления 04.06.21

Aromatic hydrocarbons are widely used in the chemical and petrochemical industries ^{1,2}. Among aromatic hydrocarbons, *p*-substituted alkylaromatic hydrocarbons occupy a special place ². The products of toluene alkylation with isopropanol, *m*- and *p*-isopropyltoluenes (IPT) are technically important products of organic synthesis ^{3–5}. Currently, there is no perfect technology for producing isopropyltoluene (IPT). Complexes based on AlCl₃, TiCl₄, BF₃ and phosphoric acid have been proposed as catalysts ^{4,5} on kieselguhr, which do not provide a high yield of IPT, in particular, 4-IPT in industrial production. Most catalysts give a mixture of IPT containing all isomers. The nature of the catalyst significantly affects the isomeric composition of IPT obtained by alkylation of toluene ^{4,5}. H₂SO₄, BF₃·H₃PO₄ and H⁺, a mixture of 2-IPT, 3-IPT and 4-IPT is obtained ^{4,5}, where the content of 2-IPT is 13–40 % wt. The use of phosphoric acid on kieselguhr leads to a mixture enriched with 2-IPT (59% wt), and the use of AlCl₃ gives a mixture enriched with 3-IPT (86% wt) and practically free of 2-IPT. The acid catalysts used in industry do not allow obtaining a mixture of IPT enriched with the *p*-isomer (4-IPT). In addition, the alkylation processes carried out in the presence of Friedel-Crafts catalysts have significant disadvantages: environmental pollution with acid waste, corrosion of equipment, high consumption and unregenerability of the catalyst ⁶. These disadvantages have led to the need for the search for heterogeneous catalysts based on zeolites that exhibit high activity and selectivity in the reactions of alkylation, isomerization, disproportionation, oligomerization of various organic compounds due to their molecular sieve and acidic properties ^{7–11} on zeolites of the X, Y type; beta and mordenite with large pores required for the synthesis of *p*-IPT ^{12,13}. Recently, high-silica zeolites of the ZSM-5 type, due to their unique structure with intersecting straight and sinusoidal channels, size of input windows ~55nm and adsorption properties, are everywhere replacing traditional Friedel-Crafts catalysts ^{14,15}.

One of the possible ways to change the catalytic and molecular sieve properties of zeolites in order to obtain *para*-selective catalysts for the alkylation of alkylaromatic hydrocarbons with monoatomic saturated alcohols C₁–C₄ is their chemical modification ^{2,7,16–18}. The nature of the modifying metal (Mg, La, Ho, Yb, Pr) significantly affects the *para*-selectivity of a catalyst based on a zeolite of the

ZSM-5 type in the alkylation of toluene with isopropanol.

In this regard, the goal of this work is to study the effect of the combined modification of high-silica zeolite ZSM-5 with magnesium and phosphorus on its physicochemical and catalytic properties in the alkylation of toluene with isopropanol.

Experimental part

The initial H-form of zeolite ZSM-5 was obtained by ion exchange ZSM-5 (ZAO Nizhnenovgorodskie sorbents, Russia, SiO₂/Al₂O₃ = 33) with NH₄Cl: 5.0 g of ZSM-5 was refluxed twice in 100 ml of 1.0 M NH₄Cl solution for 6 hours, washed with distilled water, dried at 110 °C and calcined at 550 °C, respectively, for 4 hours ^{19,20}. Modification of HZSM-5 with magnesium was carried out by impregnation using an aqueous solution of magnesium acetate. Samples of Mg-P-HZSM-5 were obtained by impregnation of zeolite, Mg-HZSM-5 with an aqueous solution of ammonium hydrogen phosphate. The content of Mg and P in the catalysts was 5.0% wt and 1.0–3.0 % wt, respectively. After impregnation, the samples were dried for 4h at 110 °C and finally pierced for 4 h in a muffle furnace at 550 °C.

The acidic properties of the modified zeolites were studied by the method of thermogrammed thermal desorption of ammonia ¹⁹.

The study of the porous structure of the samples was carried out by the method of low-temperature adsorption of nitrogen at 77K on an ASAP-2010 setup from Micromeritics. Before measurement, samples (about 220 mg) were degassed at 250 °C and 1 · 10^{–3} Pa for 4 hours. The specific surface area was calculated using the BET method.

Catalytic experiments were carried out in a quartz reactor (inner diameter 1.0 cm and length 10 cm), which was placed in a microprocessor controlled furnace. The loading of the catalyst was 2.0 g. Before the start of the experiments, the catalysts were activated in an air atmosphere at 500 °C for an hour. The reaction was carried out at atmospheric pressure in the presence of hydrogen in the temperature range 300–400 °C with a volumetric feed rate of 1 h^{–1} and a molar ratio of C₇H₈ : *i*-C₃H₇OH : H₂ = 2 : 1 : 1 ⁷.

The reaction products were analyzed on an Agilent HP gas chromatograph using a capillary column (100 m × 250 mm) with flame ionization detector (FID). The analysis was carried out in the temperature programming mode from 500 to

250 °C with a heating rate of 10 °C per minute. The selectivity and product yield were calculated from the results of gas chromatographic analysis.

Results and its discussion

Unmodified HZSM-5 zeolite catalyst

Table 1 show the effect of reaction temperature on catalytic performance of HZSM-5 catalyst for alkylation of toluene with isopropanol. From table 1, it can be seen that the product, contains benzene, isopropyltoluene (IPT) mixture, propyltoluene mixture, liquid aliphatic hydrocarbons C₅₊ and alkylaromatic hydrocarbons C₈₊. With an increase in the reaction temperature to 330 °C, the yield of by-products increases and the content of 4-IPT in the mixture of IPT decreases from 44.2% to 34.3%, isomerization of *p*-cymene to *m*- and *o*-IPT occurs.

Modified HZSM-5 zeolite catalyst

1. Magnesium modified HZSM-5 zeolite catalyst.

The results of the alkylation of toluene with isopropanol using 5% Mg- HZSM-5 as a catalyst are presented in Table 1. As can be seen from

Table 1, the introduction of magnesium with HZSM-5 impregnation with a solution of Mg(CH₃COO)₂, followed by decomposition of the salt at 550 °C leads to a significant change in the catalytic properties of the catalysts. The magnesium oxide has an essential on the selectivity of the reaction products and the distribution of isopropyltoluene isomers.

Modification of zeolite HZSM-5 with magnesium promotes an increase in the selectivity for IPT to 69.6% wt and a sharp increase in the content of *p*-IPT in the IPT mixture up to 70.8%.

2. Phosphorous and magnesium modified HZSM-5 zeolite catalyst.

The effect of temperature and phosphorus concentration on the catalytic properties of the 5% Mg-HZSM-5 catalyst is shown in Table 2. From the data obtained, it can be seen that the introduction of 1.0% wt phosphorus into the 5% Mg-H-ZSM-5 composition significantly affects on its catalytic properties. For example, at 300 °C, the conversion of toluene decreases from 17.4 to 15.2 %, and the selectivity to 4-IPT increases from 70.8 to 72.3 %. An increase in the phosphorus concentration in the composition of 5% Mg-HZSM-5 to 3.0% wt leads to a signifi-

Table 1

The composition of the alkylation products of toluene with isopropanol on HZSM-5 and 5% Mg-HZSM-5

Catalyst	t, °C	Conversion, % wt		Selectivity for products in catalyst, %					Isomeric composition of IPT, %		
		toluene	isopropanol	benzene	IPT	propyltoluene	C ₅₊ aliph. carbohyd.	ARC C ₈ and higher	3-IPT	4-IPT	2-IPT
HZSM-5	250	9.2	94.5	0.4	52.4	33.6	12.2	1.4	50.6	44.2	5.2
	300	19.8	99.4	2.2	54.0	30.4	8.6	4.8	23.6	40.1	6.3
	330	27.7	99.9	2.7	55.8	29.8	6.1	5.6	57.3	34.3	7.9
5% Mg-HZSM-5	300	14.1	94.1	1.4	66.8	23.8	6.4	1.6	24.2	70.8	-
	330	21.8	98.0	1.7	67.9	21.5	5.7	3.2	32.7	67.3	-
	350	24.7	98.8	1.9	69.6	19.4	5.3	3.4	38.0	61.2	0.8

Table 2

The effect of temperature and phosphorous content in the composition of 5% Mg-HZSM-5 on the composition of the products of alkylation of toluene with isopropanol

Content at P, % wt	t, °C	Conversion %		Benzene	IPT	Propyltoluene	C ₅₊ aliph. hydrocarbons	ARH C ₈ and higher	3-IPT	4-IPT	2-IPT
		toluene	alcohol								
1.0	300	15.6	91.2	1.2	68.4	22.9	6.1	1.4	27.7	72.3	-
	330	19.5	95.4	1.5	69.4	20.7	5.5	2.9	30.9	69.1	-
	350	23.1	97.1	1.7	71.3	18.8	5.1	3.1	36.2	63.2	0.6
2.0	300	13.8	89.6	0.9	69.9	21.1	5.4	1.1	25.8	74.2	-
	330	17.7	93.7	1.1	71.7	19.9	4.9	2.4	29.4	70.6	-
	350	21.6	95.1	1.4	73.1	17.9	4.7	2.8	34.6	65.4	-
3.0	300	12.4	86.8	0.3	73.5	20.6	4.8	0.8	23.8	76.2	-
	330	15.6	90.7	0.5	74.3	19.3	4.4	1.5	27.9	72.1	-
	350	20.1	93.6	0.9	76.0	17.1	4.0	2.0	22.2	67.8	-
4.0	300	7.4	79.8	0.2	69.6	21.4	6.9	0.9	22.9	77.1	-
	330	10.9	84.6	0.6	71.1	20.7	6.3	1.3	28.2	71.8	-
	350	14.8	88.3	0.8	72.1	19.8	5.6	1.7	22.7	67.3	-

cant decrease in by-products, an increase in IPT selectivity (73.5–76.0 %), as well as an increase in the content of 4-IPT in the mixture IPT up to 76.2%. A further increase in the phosphorus content in 5% Mg-HZSM-5 significantly decreases the selectivity for IPT (69.6–72.1 %) and slightly increases the selectivity for 4-IPT (77.1%). A sharp decrease in conversion is observed on a catalyst containing 4% phosphorus toluene. For example, at 300 °C, the conversion of toluene is reduced to 7.4%.

The manifestation of the *para*-selectivity of catalysts, depending on the nature and concentration of modifiers in the HZSM-5, can be due to a change in the acidic and textural properties of the catalysts as a result of chemical modification.

As can be seen from Table 3, when modifying the HZSM-5 zeolite with magnesium in an amount of 5.0% wt, the concentration of strong acid sites decreases from 542 $\mu\text{mol/g}$ to 227542 $\mu\text{mol/g}$. An increase in the phosphorus concentration in the 5% Mg-HZSM-5 catalyst from 1.0% wt to 4.0% wt leads to a gradual decrease in the concentration of strong acid sites. The greatest decrease in the concentration of strong acid sites is achieved on a sample containing 4.0% wt phosphorus and is 89 $\mu\text{mol/g}$. Apparently for this reason, a decrease in the conversion of toluene with an increase in the phosphorus content in the catalysts is associated.

Table 3

Acid characteristics of modified catalysts

Catalyst	T_{max} , °C of the maximum peak of ammonia desorption		Concentration of acid sites, $\mu\text{mol/g}$	
	I	II	C_1	C_2
HZSM-5	198	418	628	542
5%Mg-HZSM-5	188	314	347	227
5%Mg-1%P-HZSM-5	187	286	324	192
5%Mg-2%P-HZSM-5	185	274	282	164
5%Mg-3%P-HZSM-5	183	261	228	127
5%Mg-4%P-HZSM-5	180	242	197	89

C_1 and C_2 – concentration of acid sites in forms (I) and (II).

Table 4 shows the effect of modification on the textural characteristics of the catalysts. It is seen, that with an increase in the concentration of the modifier, the specific surface area and pore volume of the zeolite decrease, which indicates a partial blocking of the zeolite channels by modifiers, which leads to a change in the size of the channels and the entrance windows from them.

Thus, the *para*-selectivity of the modified catalysts in the alkylation of toluene with isopropanol with respect to 4-IPT is due to a significant decrease in the concentration of strong acid sites and a decrease in the pore volume of the zeolite as a result of modification.

Table 4

Textural characteristics of modified catalysts

Catalyst	S_{BET} , (m^2/g)	V_{pore} , (cm^3/g)
HZSM-5	288	0.24
5%Mg- H-ZSM-5	253	0.20
5%Mg-1%P-HZSM-5	238	0.20
5%Mg-2%P-HZSM-5	238	0.19
5%Mg-3%P-HZSM-5	221	0.17
5%Mg-4%P-HZSM-5	194	0.17

S_{BET} – BET specific surface area;

V_{pore} – total pore volume

The introduction of magnesium and phosphorus by impregnation of HZSM-5 with a solution of magnesium acetate and ammonium hydrogen phosphate, followed by calcination at 500 °C leads to a significant change in the acidic, textural and catalytic properties of the catalysts. Modification and calcination of the zeolite leads to the localization of modifiers in micropores and their distribution on the surface of the zeolite, where, when interacting with surface OH groups, they reduce the strength and concentration of strong acid sites, and also increase the concentration of acid sites of a more moderate strength. Catalyst 5% Mg-2% P-HZSM-5 demonstrates high selectivity for 4-IPT (76.2%). Apparently the modifying effect of Mg and P is associated with a decrease in the concentration of strong acid sites and the formation of acid sites of moderate strength on the catalyst surface and a change in its porous structure.

Литература

- Clark J.H., Monks G.L., Nightingale D.J., Prince P.M., White J.F. A new solid acid-based route to linear alkylbenzenes // *J. Catal.* – 2000. – V.193, №2. – Pp.348-350.
- Janardhan H.L., Shanbhag G., Halgeri A.B. Shape-selective catalysis by phosphate modified

References

- Clark J.H., Monks G.L., Nightingale D.J., Prince P.M., White J.F. [A new solid acid-based route to linear alkylbenzenes]. *J. Catal.*, 2000, vol.193, no.2, pp.348-350.
- Janardhan H.L., Shanbhag G., Halgeri A.B. [Shape-selective catalysis by phosphate modified

- ZSM-5: Generation of new acid sites with pore narrowing // *Appl. Catal. A: General*.— 2014.— V.471.— Pp.12-18.
3. Кошель Г.Н., Нестерова Т.Н., Румянцева Ю.Б., Курганова Е.А., Иванова А.А. Цимолы. 4. Получение крезолов и их применение // *Вестник МИТХТ им. М. В. Ломоносова*.— 2012.— Т.7, №6.— С.56-59.
 4. Нестерова Т.Н., Кошель Г.Н., Румянцева Ю.Б., Курганова Е.А., Востриков С.В., Шакур В.А. Цимолы. 1. Современное состояние процессов получения цимолов // *Вестник МИТХТ им. М. В. Ломоносова*.— 2012.— Т.7, №4.— С.49-53.
 5. Румянцева Ю.Б., Курганова Е.А., Кошель Г.Н., Нестерова Т.Н., Иванова А.А. Синтез и окислительные превращения *мета*- и *пара*-изомеров изопропилтолуола // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*.— 2013.— Т.56, №2.— С.99-101.
 6. Yadav G.D., Kamble S.B. Friedel-Grafts green alkylation of xylenes with tert-butanol over mesoporous superacid UDCaT-S // *Chem. Eng. Res.*— 2012.— Т.90.— С.1322-1334.
 7. Mamedov S.E., Iskenderova A.H., Akhmetova N.F., Mamedov E.S. The influence on the properties of high-silica HZSM-5 zeolite in the benzene alkylation reaction with ethanol // *Petroleum chemistry*.— 2020.— Т.60, №8.— С.950-956.
 8. Керимли Ф.Ш., Мамедов Ф.Ш. Селективное диспропорционирование толуола на модифицированных пентасилах // *Баш. хим. ж.*— 2020.— Т.27, №2.— С.64-68.
 9. Салаева З.Ч., Мустафаева Р.М., Мамедова Э.С., Гусейнова А.Э., Мамедалиев Г.А. Оценка вклада модифицирующих элементов в активность цеолитных катализаторов в процессе алкилирования толуола метанолом // *Журнал прикладной химии*.— 2019.— Т.92, №1.— С.81-86.
 10. Трапезникова Е.Ф., Смольникова Т.В., Хафизова С.Р., Николаева Т.В., Нурисламова Р.Р. Перспектива применения цеолитсодержащих катализаторов в процессе алкилирования // *Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело»*.— 2018.— №4.— С.117-143.
 11. Ogunbadego B.A., Osman M.S., Arudra P., Aitani A.M., Al-Khattaf S.S. Alkylation of toluene with ethanol to para-ethyltoluene over MFI zeolites // *Catal. Today*.— 2015.— V.243.— Pp.109-117.
 12. Barman S., Pradhan N.C., Maity S.K. Alkylation of toluene with isopropyl alcohol catalyzed by Ce-exchanged NaX zeolite // *Chem. Eng. J.*— 2005.— V.114 (1).— Pp.39-45.
 13. Upadhyayula S. Gas phase toluene isopropylation over high silica mordenite // *J. Chem. Sciences*.— 2010.— V.122, №4.— Pp.613-619.
 14. Хаджиев С.Н., Герзелиев И.М., Ведерников О.С., Клейменов А.В., Кондрашев Д.О., Окни-на Н.В., Кузнецов С.Е., Саитов З.А., Басханова М.Н. Новый процесс производства алкилата // *Катализ в промышленности*.— 2016.— №6.— С.42-47.
 15. Perego C., Ingallino R. Recent advances in the industrial alkylation of aromatics: new catalysts ZSM-5: Generation of new acid sites with pore narrowing]. *Appl. Catal. A: General*, 2014, vol.471, pp.12-18.
 3. Koshel' G.N., Nesterova T.N., Rumyantseva Yu.B., Kurganova E.A., Ivanova A.A. *Tsymoly. 4. Poluchenie krezolov i ih primeneniye* [Cymols. 4. Obtaining cresols and their application]. *Vestnik MITKhT im. M.V. Lomonosova* [Bulletin of the Moscow Institute of Fine Chemical Technology named after M.V. Lomonosov], 2012, vol.7, no.6, pp.56-59.
 4. Nesterova T.N., Koshel' G.N., Rumyantseva Yu.B., Kurganova E.A., Vostrikov S.V., Shakun V.A. *Tsymoly. 1. Sovremennoe sostoyaniye protsessov polucheniya tsimolov* [Cymols. 1. The current state of the processes of obtaining cymols] *Vestnik MITKhT im. M.V. Lomonosova* [Bulletin of the Moscow Institute of Fine Chemical Technology named after M.V. Lomonosov], 2012, vol.7, no.4, pp.49-53.
 5. Rumyantseva Yu.B., Kurganova E.A., Koshel' G.N., Nesterova T.N., Ivanova A.A. *Sintez i oksitel'nye prevrashheniya meta- i para-izomerov izopropiltoluola* [Synthesis and oxidative transformations of meta- and para-isomers of isopropyltoluene]. *Izv. vysshikh ucheb. zav. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Proceedings of higher educational institutions. Series: Chemistry and Chemical Technology], 2013, vol.56, no.2, pp.99-101.
 6. Yadav G.D., Kamble S.B. [Friedel-Grafts green alkylation of xylenes with tert-butanol over mesoporous superacid UDCaT-S]. *Chem. Eng. Res.*, 2012, vol.90, pp.1322-1334.
 7. Mamedov S.E., Iskenderova A.H., Akhmetova N.F., Mamedov E.S. [The influence on the properties of high-silica HZSM-5 zeolite in the benzene alkylation reaction with ethanol]. *Petroleum chemistry*, 2020, vol.60, no.8, pp.950-956.
 8. Kerimli F.Sh., Mamedov S.E. *Selektivnoe disproporcionirovaniye toluola na modifitsirovannykh pentasilakh* [Selective disproportionation of toluene on modified pentasils]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2020, vol.27, №2, pp.64-68.
 9. Salaeva Z.C., Mustafaeva R.M., Mamedova E.S., Guseinova A.E., Mamedaliyev G.A. [Estimated Contribution Of Modifying Elements To The Activity Of Zeolite Catalysts In Alkylation Of Toluene With Methanol]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2019, vol.92, no.1, pp.99-104.
 10. Trapeznikova E.F., Smol'nikova T.V., Khafizova S.R., Nikolaeva T.V., Nurislamova R.R. *Perspektivy primeneniya tseolitnykh katalizatorov v protsesse alkilirovaniya* [Prospects for the use of zeolite catalysts in the process of alkylation]. *Elektronnyy nauchnyy zhurnal «Neftgazovoye delo»* [Electronic scientific journal «Oil and Gas Business»], 2018, no.4, pp.117-143.
 11. Ogunbadego B.A., Osman M.S., Arudra P., Aitani A.M., Al-Khattaf S.S. [Alkylation of toluene with ethanol to para-ethyltoluene over MFI zeolites]. *Catal. Today*, 2015, vol.243, pp.109-117.
 12. Barman S., Pradhan N.C., Maity S.K. [Alkylation of toluene with isopropyl alcohol catalyzed by Ce-exchanged NaX zeolite]. *Chem. Eng. J.*, 2005, vol.114 (1), pp.39-45.

- and new processes // *Catal. Today*.— 2002.— V.73.— Pp.3-22.
16. Gakhramanov T.O., Mammadov S. E. Alkylation of ethylbenzene by ethanol on H-ultrasil zeolite catalysts, modified by lanthanum // *Azerbaijan Chem. J.*— 2018.— №3.— Pp.74-79.
 17. Gao K., Li Sh., Wang L., Wang W. Study of the alkylation with methanol for the selective formation of toluene and xylene over $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ // *RSC Advances*.— 2015.— V.5.— Pp.45098-45105.
 18. Chiang T.C., Chan J.C. and Tan C.S. Alkylation of toluene with isopropyl alcohol over chemical liquid deposition modified HZSM-5 under atmospheric and supercritical operations // *Ind. Eng. Chem. Res.*— 2003.— V.42(7).— Pp.1334-1340.
 19. Амирова Н.М., Мамедов С.Э., Гахраманов Т.О. Эффект влияния концентрации оксида магния на физико-химические и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов типа ЦВМ в реакции алкилирования толуола изопропанолом // *Молодой ученый*.— 2018.— №10(196).— С.8-12.
 20. Abdullayeva N.M Alkylation of toluene with isopropanol on ZSM-5 type zeolite modified by rare-earth metals // *Chemical problems*.— 2020.— №1(18).— Pp.49-54.
 13. Upadhyayula. S. [Gas phase toluene isopropylation over high silica mordenite]. *J. Chem. Sciences*, 2010, vol.122, is.4, pp.613-619.
 14. Khadzhiyev S.N., Gerzeliev I.M., Vedernikov O.S., Kleymenov A.V., Kondrashov D.O., Oknina N.V., Kuznetsov S.E., Bashanova M.N. *Novyi protsess proizvodstva alkilata* [New process for the production of alkylate]. *Kataliz v promyshlennosti* [Catalysis in industry], 2016, vol.16, no.6, pp.42-47.
 15. Perego C., Jngalinno R. [Recent advances in the industrial alkylation of aromatics: new catalysts and new processes]. *Catal. Today*, 2002, vol.73, pp.3-22.
 16. Gakhramanov T.O., Mammadov S.E. [Alkylation of ethylbenzene by ethanol on H-ultrasil zeolite catalysts, modified by lanthanum]. *Azerbaijan Chem. J.*, 2018, no.3, pp.74-79.
 17. Gao K., Li Sh., Wang L., Wang W. [Study of the alkylation with methanol for the selective formation of toluene and xylene over $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$]. *RSC Advances*, 2015, vol.5, pp.45098-45105.
 18. Chiang T.C., Chan J.C. and Tan C.S. [Alkylation of toluene with isopropyl alcohol over chemical liquid deposition modified HZSM-5 under atmospheric and supercritical operations]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, vol.42 (7), pp.1334-1340.
 19. Amirova N.M., Mamedov S.E., Gakhramanov T.O. *Effekt vliyaniya kontsentratsii oksida magniya na fiziko-khimicheskie i kataliticheskie svoystva vysokokremnezemnykh tseolitov tipa ZSM v reaktsii alkilirovaniya toluola izopropanolom* [Effect of the influence of the concentration of magnesium oxide on the physicochemical and catalytic properties of high-silica zeolites of the TsVM type in the reaction of toluene alkylation with isopropanol]. *Molodoy uchenyi* [Young scientist], 2018, no.10 (196), pp.8-11.
 20. Abdullayeva N.M. [Alkylation of toluene with isopropanol on ZSM-5 type zeolite modified by rare-earth metals]. *Chemical problems*, 2020, no.1 (18), pp.49-54.

Ф. Ш. Керимли (к.х.н., доц.)

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТА НЦВН В ПРОЦЕССЕ ИЗОМЕРИЗАЦИИ СМЕСИ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ C₈

Бакинский государственный университет, кафедра физической и коллоидной химии
AZ1148, Республика Азербайджан, г. Баку, ул. З. Халилова, 23; e-mail: fuad-karimli@bsu.edu.az

F. Sh. Kerimli

INFLUENCE OF MODIFICATION ON CATALYTIC PROPERTIES OF HTcVN ZEOLITE DURING ISOMERIZATION OF A MIXTURE OF AROMATIC HYDROCARBONS C₈

Baku State University

23, Z. Khalilova Str., Baku, AZ1148, Azerbaijan Republic; e-mail: fuadkarimli@bsu.edu.az

Изучено влияние модифицирования высококремнеземного цеолита НЦВН лантаном, кобальтом и платиной на его каталитические свойства и изомеризующую селективность в реакции изомеризации смеси ароматических углеводородов C₈ в интервале температур 350–380 °С. Показано, что на НЦВН протекает диспропорционирование и трансалкилирование ксилолов и этилбензола, в результате которого образуются бензол, толуол, триметил-, метилэтил- и диэтилбензолы. Изомеризация *m*-ксилола и этилбензола протекает незначительно. При 350 °С прирост *n*-ксилола в катализате составляет всего 3.6% мас., тогда как содержание ароматических углеводородов C₉–C₁₀ достигает 7.9% мас. Увеличение температуры реакции до 380 °С в основном способствует росту содержания ароматических углеводородов C₉–C₁₀ до 9.3% мас. Установлено, что модифицирование НЦВН лантаном в количестве 1.0–5.0 %мас. оказывает промотирующее влияние на его активность и селективность в изомеризации ароматических углеводородов C₈. На катализаторе, содержащем 3% мас. лантана, селективность изомеризации возрастает с 80.1 до 88.3 %. Дополнительное модифицирование катализатора 3% La/НЦВН платиной (0.5% мас.) способствует росту изомеризующей селективности до 94.5%. Модифицирование биметаллического катализатора 0.5%Pt/3.0%La/НЦВН кобальтом в количестве 0.2–0.3 % мас. существенно снижает скорость побочных реакций и увеличивает селективность реакции изомеризации. Наибольшая активность по *n*-ксилолу (21.6% мас.) и *o*-ксилолу (20.6% мас.) при селективности

The effect of modification of high-silica zeolite HTcVN with lanthanum, cobalt and platinum on its catalytic properties and isomerizing selectivity in the isomerization reaction of a mixture of aromatic hydrocarbons C₈ in the temperature range 350–380 °C has been studied. It has been shown that disproportionation and transalkylation of xylenes and ethylbenzene substantially proceeds on the HTcVN, which results in the formation of benzene, toluene, trimethyl-, methylethyl- and diethylbenzenes. Isomerization of *m*-xylene and ethylbenzene proceeds insignificantly. At 350 °C, the growth of *p*-xylene in the catalysis is only 3.6 wt%, while the content of C₉–C₁₀ aromatic hydrocarbons reaches up to 7.9% wt. An increase in the reaction temperature to 380 °C mainly contributes to an increase in the content of C₉–C₁₀ aromatic hydrocarbons up to 9.3% wt. It was found that the modification of HTcVN with lanthanum in an amount of 1.0–5.0 % wt. has a promoting effect on its activity and selectivity in the isomerization of C₈ aromatic hydrocarbons. On a catalyst containing 3% wt. lanthanum, the selectivity of isomerization increases from 80.1 to 88.3 %. Additional modification of the catalyst with 3% La/HTcVN with platinum (0.5% wt.) promotes an increase in the isomerizing selectivity up to 94.5%. Modification of a bimetallic catalyst with 0.5%Pt/3.0%La/HTcVN with cobalt in an amount of 0.2–0.3 %wt. significantly reduces the rate of side reactions and increases the selectivity of the isomerization reaction. The highest activity in the yield of *p*-xylene (21.6% wt.) and *o*-xylene (20.6% wt.) with a selectivity of 98.1 is achieved

Дата поступления 07.06.21

98.1% достигается на полиметаллцеолитном катализаторе 0.5%Pt/ 0.2%Co /3.0%La/НЦВН.

Ключевые слова: изомеризация этилбензола и ксилолов; кобальт; лантан; модифицирование; НЦВН, платина.

Ксилолы, особенно *n*- и *o*-изомеры, являются ценными полупродуктами нефтехимии для производства терефталевой кислоты, полиэтилентерефталата, диоктилфталатов, волокон, пластификаторов и других продуктов ¹. Основным источником получения ксилолов является ароматическая фракция углеводородов, получаемая при каталитическом риформинге и крекинге нефтяных дистиллятов. Для дополнительного увеличения ресурсов *n*- и *o*-ксилолов важное значение имеют процессы изомеризации смеси ксилолов с этилбензолом, осуществляемые в присутствии платинированных алюмосиликатов как при атмосферном давлении воздуха, так и под давлением водорода в интервале температур 425–485 °С ^{2,3}. В изомеризации ксилолов наиболее эффективно проявили себя галлуазит, МСМ-41 и мордениты ¹.

Улучшения показателей процесса изомеризации ксилолов можно добиться путем использования в качестве катализаторов высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5, модифицированных переходными металлами. Благодаря уникальному строению, кислотным свойствам и размерам пор ~0.53 нм, катализаторы на основе цеолита ZSM-5 имеют несомненные преимущества перед применяемыми в настоящее время промышленными аморфными алюмосиликатами и цеолитом типа морденита ^{1,4}. В работах ^{5–9} показана перспективность использования катализаторов на основе высококремнеземных цеолитов типа пентасила ЦВМ, ЦВК, ультрасила (аналогов ZSM-5) в процессе изомеризации *m*-ксилола и смеси ароматических углеводородов C₈. Однако эти цеолиты получают в неактивных Na-формах. Используемые в составе катализаторов цеолиты переводят в H-форму декатионированием, что ведет за собой трудно решаемую проблему — наличие экологически вредных отходов в виде кислых, аммониевых или солевых стоков. Однако использование высокомолекулярного цеолита НЦВН со структурой пентасилов позволяет получать цеолит сразу в активной форме без предварительного катионного обмена, что позволяет упростить технологию получения цеолитного катализатора.

Цель настоящей работы — изучение влияния концентрации модифицирующих добавок (Pt, La, Co) на каталитические свойства цео-

on a polymetal-zeolite catalyst 0.5% Pt/0.2% Co/3.0% La/HTcVN.

Key words: cobalt; ethylbenzene isomerization; lanthan; modifiers; platinum; xylenes.

лита НЦВН в процессе изомеризации смеси ароматических углеводородов C₈.

Материалы и методы исследования

Для исследования использовали высококремнеземный цеолит НЦВН типа пентасила с низким содержанием Na₂O (0.2% мас.) ¹⁰. Перед модифицированием цеолит НЦВН прокаливали при 550 °С в течение 4 ч, для перевода его в H-форму. Катализаторы, модифицированные лантаном, получали пропиткой НЦВН водным раствором нитрата лантана. Модифицирование платиной и кобальтом проводили пропиткой La/НЦВН с использованием аммиачных комплексов соответствующих металлов. Содержание модификаторов в катализаторах составляло: лантана 1.0–5.0% мас., платины 0.5% мас., кобальта 0.2–0.3 % мас. После завершения пропитки образцы гранулировали со связующим Al₂O₃. Содержание Al₂O₃ во всех образцах составляло 25.0% мас. После грануляции образцы сушили в сушильном шкафу (4 ч, 110 °С); а затем прокаливали в муфельной печи по 2 ч при 350 и 550 °С соответственно. Перед проведением опытов катализаторы активировали в токе воздуха (550 °С, 2 ч) и восстанавливали водородом (4 ч, 380 °С).

Опыты проводили на установке проточно-го типа в кварцевом реакторе со стационарным слоем катализатора объемом 5 см³ при атмосферном давлении в интервале температуры 300–380 °С, объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹ и мольном отношении H₂:сырье, равном 5. Анализ продуктов реакции осуществляли хроматографическим методом ⁶.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследований влияния концентрации лантана на каталитические свойства цеолита НЦВН в превращении смеси ксилолов и этилбензола приведены в табл. 1. Видно, что на немодифицированном НЦВН в основном протекает диспропорционирование и трансалкилирование ксилолов и этилбензола, в результате чего образуются бензол, толуол, триметил-, метилэтил- и диэтилбензолы. Изомеризация *m*-ксилола и этилбензола протекает незначительно. При 350 °С прирост содержа-

ния *n*-ксилола в катализате составляет всего 3.6% мас., тогда как содержание ароматических углеводородов C₉-C₁₀ достигает 7.9% мас. Увеличение температуры реакции до 380 °C способствует в основном росту до 9.3% мас. содержания ароматических углеводородов C₉-C₁₀. Протекание реакций диспропорционирования и трансалкилирования обусловлено наличием сильных брэнстедовских кислотных центров на поверхности НЦВН¹⁰.

Модифицирование НЦВН лантаном в количестве 1.0–5.0 % мас. оказывает промотирующее влияние на его изомеризующую активность. Увеличение содержания лантана в цеолите до 3.0% мас. приводит к росту содержания *n*- и *o*-ксилолов в катализате до 17.6–18.0 % мас. и 17.1–17.7 % мас. соответственно. При этом наблюдается снижение содержания в катализате ароматических углеводородов C₉-C₁₀ в 1.8–2.0 раза. Дальнейшее увеличение концентрации лантана в НЦВН до 5.0% мас. не приводит к росту его изомеризующей активности. Дополнительное модифицирование катализатора 3%La/НЦВН платиной повышает его изомеризующую активность и снижает скорость протекания побочных реакций (табл. 2). В интервале температур 350–380 °C на Pt-содержащем образце содержание *n*-ксилола в катализате достигает 8.4–18.8 % мас., а содержание побочных ароматических углеводородов

снижается до 2.4–3.2 % мас.. Модифицирование биметаллического катализатора Pt-La/НЦВН кобальтом в количестве 0.2% мас. существенно увеличивает изомеризующую активность и значительно подавляет протекание реакций диспропорционирования и трансалкилирования. Содержание *n*- и *o*-ксилолов в катализате возрастает до 21.8 и 20.4 %мас. соответственно. При 350 °C содержание ароматических углеводородов снижается до 0.9% мас.

На рис. 1 приведена зависимость изомеризующей селективности от состава катализатора. Видно, что при увеличении содержания лантана в НЦВН до 5.0% мас., изомеризующая селективность возрастает с 80.1 до 90.8 %. Введение в состав катализатора 3.0%La/НЦВН платины в количестве 0.5% мас. приводит к росту изомеризующей селективности до 94.5%. Модифицирование платиносодержащего катализатора кобальтом в количестве 0.2–0.3 %мас. способствует дальнейшему росту изомеризующей селективности (98.1–98.8 %). Среди исследуемых катализаторов наиболее высокий выход *n*- и *o*-ксилолов (21.6 и 20.6 % мас. соответственно) достигнут на полиметаллическом катализаторе 0.5%Pt/0.2%Co/3.0%La/НЦВН. В присутствии полиметаллического катализатора при 350–380 °C селективность изомеризации достигает 97.3–98.1%.

Таблица 1

Влияние концентрации лантана на изомеризующую активность цеолита НЦВН при различных температурах

Состав сырья	Содержание в сырье, % мас.	НЦВН		1% La/НЦВН		3% La/НЦВН		5% La/НЦВН	
		350 °C	380 °C	350 °C	380 °C	350 °C	380 °C	350 °C	380 °C
Неароматические у/в C ₆ -C ₈ , бензол	1.6	5.5	6.3	4.4	4.9	3.4	3.7	2.9	3.2
Толуол	1.8	3.2	3.5	3.1	3.3	2.9	3.1	2.6	2.8
Этилбензол	18.7	11.9	11.2	13.0	11.8	12.8	12.0	13.3	12.6
<i>m</i> -ксилол	55.9	39.9	37.8	39.5	38	41.9	40.7	42.7	41.4
<i>p</i> -ксилол	10.7	14.2	15.1	16.9	16.3	18.0	17.6	17.8	17.4
<i>o</i> -ксилол	11.3	17.2	16.8	17.4	17.8	17.0	17.7	17.1	18.0
АрУ C ₉ -C ₁₀	-	7.9	9.3	5.7	7.9	4.0	5.2	3.6	4.6

Таблица 2

Влияние модифицирования катализатора 3%La/НЦВН платиной и кобальтом на его изомеризующую активность

Состав катализата, % мас.	0.5%Pt 3%La/НЦВН		0.5%Pt 0.2%Co 3%La/НЦВН		0.5%Pt 0.3%Co 3%La/НЦВН	
	350 °C	380 °C	350 °C	380 °C	350 °C	380 °C
Неароматические у/в C ₆ -C ₈ , бензол	2.6	3.2	1.9	2.4	1.8	2.3
Толуол	2.7	2.9	2.1	2.6	2.0	2.4
Этилбензол	11.8	10.6	1.8	9.3	11.0	9.7
<i>m</i> -ксилол	43.5	42.6	42.1	42.8	43.3	43.1
<i>p</i> -ксилол	18.5	18.7	21.8	21.6	21.2	20.9
<i>o</i> -ксилол	18.4	18.8	20.4	20.6	20.7	21.4
АрУ C ₉ -C ₁₀	2.4	3.2	0.9	1.2	1.1	1.4

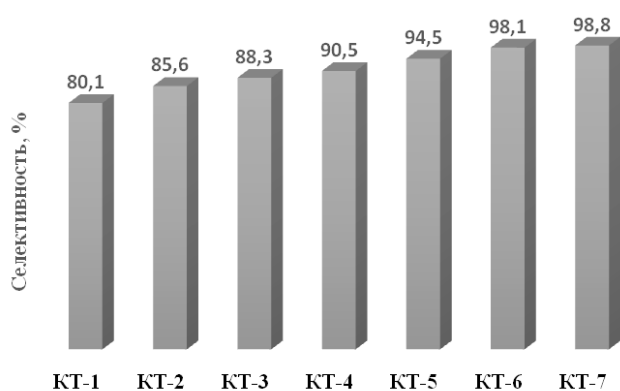


Рис. 1. Зависимость изомеризующей селективности от природы катализатора: температура реакции 350 °C; KT-1 – HЦВН; KT-2 – 1% La/HЦВН; KT-3 – 3% La/HЦВН; KT-4 – 5% La/HЦВН; KT-5 – 0.5% Pt 3% La/HЦВН; KT-6 – 0.5% Pt/3% La/0.2% Co/HЦВН; KT-7 – 0.5% Pt/3% La/0.3% Co/HЦВН

Таким образом, модифицирование цеолита HЦВН лантаном, кобальтом и платиной оказывают промотирующее влияние на его изомеризующую селективность в процессе превращения смеси ароматических углеводородов C₈. Изомеризующая селективность существенно зависит от природы и концентрации модификатора. Увеличение концентрации лантана в составе HЦВН до 3.0% мас. приводит к увеличению изомеризующей селективности с 80.1 до 88.3 %. Дополнительное модифицирование La-содержащего катализатора платиной (0.5% мас.) и кобальтом (0.2% мас.) способствует росту изомеризующей селективности до 98.1%.

Литература

1. Глотов А.П., Ролдугина Е.А., Артемова М.И. и др. Изомеризация ксилолов в присутствии Pt-содержащих катализаторов на основе алюмосиликатных нанотрубок галлуазита // ЖПХ. – 2018. – Т.91, №8. – С.1173-1183.
2. Glotov A., Demikhova N., Rubtsova M. and etc. Bizeolite Pt/ZSM-5:ZSM-12/Al₂O₃ catalyst for hydroisomerization of C8 fraction with various ethylbenzene content // Catalysis Today. – 2021. – V.378. – Pp.83-95.
3. Glotova A., Vutolkina A., Artemova M. and etc. Micro-mesoporous MCM-41/ZSM-5 supported Pt and Pd catalysts for hydroisomerization of C-8 aromatic fraction // Applied Catalysis A: General. – 2020. – V.603. – Pp.117764.
4. Rahbari Z.V., Khosravan M., Kharat A.N. Dealumination of mordenite zeolite and its catalytic performance evaluation in *m*-xylene isomerization reaction // Bull. Chem. Soc. Ethiop. – 2017. – V.31, №2. – Pp.281-289.
5. Laforge S., Martin D., Paillaud J.L., Guisnetam M. *m*-Xylene transformation over H-MCM-22 zeolite: 1. Mechanisms and location of the reactions // Journal of Catalysis. – 2003. – V.220, №1. – Pp.92-103.
6. Керимли Ф.Ш., Магерамов А.М., Азмамедова Х.М., Мамедов С.Э. Изомеризация *m*-ксилола на полиметаллических цеолитных катализаторах // Журнал химических проблем. – 2016. – №4. – С.390-393.
7. Al-Khattaf S. Enhancing *p*-xylene selectivity during *m*-xylene transformation using mildly pre-coked ZSM-5 catalyst // Chemical Engineering and Processing-Process Intensification. – 2007. – V.46, №10. – Pp.964-974.
8. Golabek K., Tarach K.A., Marek K.G. Xylenes transformation over zeolites ZSM-5 ruled by acidic properties // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2018. – V.192. – Pp.361-367.

References

1. Glotov A.P., Artemova M.I., Smirnova E.M., Demikhova N.R., Stytsenko V.D., Vinokurov V.A., Roldugina E.A., Egazar'yants S.V., Maksimov A.L. [Isomerization of xylenes in the presence of Pt-containing catalysts based on halloysite aluminosilicate nanotubes]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2018, vol.91, no.8, pp.1353-1362.
2. Glotov A., Demikhova N., Rubtsova M. and etc. [Bizeolite Pt/ZSM-5: ZSM-12/Al₂O₃ catalyst for hydroisomerization of C8 fraction with various ethylbenzene content]. *Catalysis Today*, 2021, vol.378, pp.83-95.
3. Glotova A., Vutolkina A., Artemova M. and etc. [Micro-mesoporous MCM-41/ZSM-5 supported Pt and Pd catalysts for hydroisomerization of C-8 aromatic fraction]. *Applied Catalysis A: General.*, 2020, vol.603, p.117764.
4. Rahbari Z.V., Khosravan M., Kharat A.N. [Dealumination of mordenite zeolite and its catalytic performance evaluation in *m*-xylene isomerization reaction]. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, 2017, vol.31, no.2, pp.281-289.
5. Laforge S., Martin D., Paillaud J.L., Guisnetam M. [*m*-Xylene transformation over H-MCM-22 zeolite: 1. Mechanisms and location of the reactions]. *Journal of Catalysis*, 2003, vol.220, no.1, pp.92-103.
6. Karimli F.Sh., Maharramov A.M., Azmamedova H.M., Mamedov S.E. *Izomerizatsiya m-ksilola na polimetallicheskikh tseolitnykh katalizatorakh* [Isomerization of *m*-xylene on polymetallic zeolite catalysts]. *Zhurnal khimicheskikh problem* [Journal of Chemical Problems], 2016, no.4, pp.390-393.
7. Al-Khattaf S. [Enhancing *p*-xylene selectivity during *m*-xylene transformation using mildly pre-coked ZSM-5 catalyst]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2007, vol.46, no.10, pp.964-974.

9. Керимли Ф.Ш., Маггеррамов А.М., Мамедов С.Э., Азмamedова Х.М. Изомеризация смеси ксилолов и этилбензола на полиметаллическом катализаторе // Нефтепереработка и нефтехимия.— 2017.— №9.— С.21-22.
10. Иванов С.И., Ростанин Н.Н., Неведов Б.К. Исследование каталитических свойств цеолита H₂CBH в реакции превращения *n*-гексана // Нефтехимия.— 1997.— №2.— С.124-126.
8. Golabek K., Tarach K.A., Marek K.G. [Xylenes transformation over zeolites ZSM-5 ruled by acidic properties]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, vol.192, pp.361-367.
9. Karimli F.Sh., Maharramov A.M., Mamedov S.E., Azmamedova Kh.M. *Izomerizatsiya smesi ksilolov i etilbenzola na polimetallicheskom katalizatore* [Isomerization of a mixture of xylenes and ethylbenzene on a polymetallic catalyst]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2017, no.9, pp.21-22.
10. Ivanov S.I., Rostanin N.N., Nefedov B.K. *Issledovanie kataliticheskikh svoystv tseolita TsVN v reaktsii prevrasheniya n-geksana* [Study of catalytic properties of zeolite H₂CBH in the reaction of conversion of *n*-hexane]. *Neftekhimiya* [Petrochemistry], 1997, no.2, pp.124-126.

С. В. Бояр (асп.), М. А. Копытов (к.х.н., с.н.с.)

СТРУКТУРНО-ГРУППОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА СМЕСИ НЕФТЯНОГО ОСТАТКА И ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти СО РАН,
лаборатория углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти
634055, г. Томск, Академический пр., 4; тел. (3822)491879, email: bsv@ipc.tsc.ru

S. V. Boyar, M. A. Kopytov

STRUCTURAL-GROUP CHARACTERISTICS OF RESINS AND ASPHALTENES ISOLATED FROM THE PRODUCTS OF THERMOLYSIS OF A MIXTURE OF OIL RESIDUE AND SUNFLOWER OIL

Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
4, Akademicheskii Prospekt Str., 634055, Tomsk, Russia; ph. (3822)491879, e-mail: bsv@ipc.tsc.ru

Показано, что введение растительного масла и микросфер зол ТЭЦ в мазут при крекинге влияют на выход смолисто-асфальтеновых компонентов и их структурно-групповые характеристики. Смолы и асфальтены, выделенные из продуктов термического крекинга смесей мазута с добавками растительного масла и микросфер зол ТЭЦ, характеризуются меньшей молекулярной массой, меньшим количеством ароматических колец, парафиновых структур и числом средних структурных блоков. Заметно меняется содержание гетероатомов: содержание кислорода увеличивается, а серы — снижается, что также говорит о влиянии добавок на направленность термических превращений смолисто-асфальтеновых компонентов.

Ключевые слова: асфальтены; крекинг; мазут; микросферы зол ТЭЦ; нефтяной остаток; подсолнечное масло; растительное масло; смолы; термический крекинг; термоллиз.

It is shown that the introduction of vegetable oil and microspheres of ashes from CHPP into the fuel oil during cracking affects the yield of resin-asphaltene components and their structural-group characteristics. Resins and asphaltenes isolated from the products of thermal cracking of mixtures of fuel oil with additives, vegetable oil, and microspheres of ashes from CHPP are characterized by a lower molecular weight and the smaller number of aromatic rings, paraffin structures, and medium structural blocks. The content of heteroatoms changes noticeably, hence, the oxygen content increases, while the sulfur content decreases. This fact also indicates the effect of additives on the direction of thermal conversions of resin-asphaltene components.

Key words: asphaltenes; cracking; ferrospheres; fuel oil; microspheres of ashes from CHPP; oil residue; resin; sunflower oil; thermal cracking; thermolysis; vegetable oil.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

This work was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

Дата поступления 06.08.21

В последние годы объемы переработки тяжелого углеводородного сырья возрастают, поэтому поиск способов получения дополнительного количества дистиллятных фракций из нефтяных остатков и возобновляемого сырья является актуальной задачей.

В настоящее время большая часть тяжелого углеводородного сырья перерабатывается термическими методами ¹. В процессе подобной переработки образуется значительное количество газа и кокса. Для управления процессом образования кокса и увеличения выхода светлых фракций используют различные способы и добавки ². Одним из таких методов является использование в процессе термической переработки тяжелого углеводородного сырья добавок непищевых растительных масел или отходов пищевых масел ³. В ряде работ было показано, что добавки растительных масел позволяют увеличить выход светлых фракций и снизить выход кокса ⁴.

Так как смолисто-асфальтеновые вещества являются предшественниками коксообразования, представляло интерес рассмотреть изменение их структурно-групповых характеристик в процессе термоллиза и влияние на эти характеристики крекинг-добавок, таких как подсолнечное масло (ПМ) и микросферы зол ТЭЦ (МС). Понимая направленность превращения смолисто-асфальтеновых веществ в различных условиях, возможно оказывать влияние на процесс коксообразования.

Цель работы – изучить структурно-групповые характеристики смолисто-асфальтеновых компонентов, выделенных из продуктов совместной термической конверсии нефтяного остатка (мазута) и подсолнечного масла.

Материалы и методы

Объектом исследования был выбран остаток атмосферно-вакуумной разгонки нефти Усинского месторождения (Республика Коми, относится к Тимано-Печоринской нефтегазодонной провинции, средняя глубина залегания 1406 м ⁵). Процесс фракционирования исходной нефти проводили на аппарате АРН-2 по ГОСТ 11011-85, отбирая фракции, выкипающие до 360 °С, как и в наших предыдущих работах ⁶. Физико-химические характеристики остатка представлены в табл. 1.

Данный мазут характеризуется низким содержанием нормальных алканов (1.72% мас.) и твердых парафинов (1.62% мас.), высоким содержанием смол (37.0% мас.) и асфальтенов (8.5% мас.) ⁷. Выбранный объект также имеет

высокое значение коксуемости (8.32% мас.), что делает затруднительным его переработку с использованием катализаторов, и содержит около 2.41% мас. серы.

Таблица 1
Физико-химические характеристики мазута нефти Усинского месторождения ⁷

Показатели	Остаток
Коксуемость по Конрадсону, % мас.	8.32
Элементный состав, % мас.:	
C	85.42
H	10.28
S	2.41
N	0.71
O	1.18
H/C	1.43
Содержание, % мас.:	
-н-алканов	1.72
-твердых парафинов	1.62
-масел	54.5
-смол силикагелевых	37.0
-асфальтенов	8.5

В качестве крекинг-добавок были выбраны подсолнечное масло и микросферы зол ТЭЦ.

Физико-химические характеристики подсолнечного масла представлены в табл. 2. В составе используемого растительного масла преобладают линолевая (61.5% мас.) и олеиновая (12.3% мас.) жирные кислоты, содержащие две и одну двойные связи в молекуле соответственно.

Таблица 2
Физико-химические характеристики подсолнечного масла ⁶

Показатели	Значения
Плотность при 20 °С, кг/м ³	920.7
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	63.68
Иодное число, г I ₂ /100 г	134.02
Кислотное число, мг КОН/г	0.79
Коксуемость по Конрадсону, % мас.	0.32
Зольность, % мас.	0.014
Элементный состав, % мас.:	
C	77.56
H	10.70
N	0.49
O	11.25
S	0.01
Содержание жирных кислот*, % мас., в том числе:	84.2
пальмитиновая (C ₁₆ :0)	6.0
стеариновая (C ₁₈ :0)	4.4
олеиновая (C ₁₈ :1)	12.3
линолевая (C ₁₈ :2)	61.5

* – в скобках дано соотношение числа атомов углерода к числу двойных связей в молекуле кислоты

В работе использовались микросферы из летучей золы от пылевидного сжигания бурого угля, выделенные и описанные авторами ⁸: фракция 0.2–0.4 мм, насыпная плотность $\rho = 1.87 \text{ г/см}^3$, химический состав (% мас.): 85.20 Fe_2O_3 , 8.69 CaO , 4.00 SiO_2 , 1.90 Al_2O_3 , остальное (содержание $\leq 1\%$ мас.) – MgO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , SO_3 . Перед использованием МС прокаливали в муфельной печи при 800 °С в течение 2 ч, как и в ранней работе ⁹.

В предыдущих работах нами было установлено, что оптимальное значение содержания подсолнечного масла (ПМ) в смеси с мазутом при термоллизе составляет около 8% мас. ⁶. Оптимальное количество МС в реакционной смеси составляет около 10% мас. ². Эти соотношения МС и ПМ использовали для проведения текущих экспериментов.

Крекинг исходных смесей проводился в автоклаве объемом 12 см³, оснащенный карманом для термопары, краном высокого давления и манометром. В автоклав загружали 6 г реакционной смеси (мазут и подсолнечное масло; содержание подсолнечного масла в смеси 8% мас.) и в количестве 0.67 г (10% мас.) вносили МС. Реактор вакуумировали и продували аргоном.

Термоллиз проводился в печи в течение 1 ч при температуре в автоклаве 435 °С. После термоллиза реактор охлаждали до комнатной температуры и производили выгрузку продуктов.

Из реактора с помощью газоотводной трубки через кран отбирали газ. Затем оставшиеся жидкие и твердые продукты собирали в стакан и производили их разделение по стандартной схеме (СТО 1246-2011). Для отделения асфальтенов и кокса (твердые нерастворимые в хлороформе продукты термоллиза), в стакан добавляли 40-кратный избыток гексана. После осаждения асфальтенов и кокса раствор фильтровали через бумагу «синяя лента». Остатки мальтенов из кокса и асфальтенов на фильтре удаляли горячей экстракцией гексаном. Затем асфальтены отделялись от кокса экстрагированием в хлороформе. Оставшийся раствор мальтенов, содержащий в себе масла и смолы, разделялся методом жидкостно-адсорбционной хроматографией в аппарате Сокслета.

Структурно-групповой анализ (СГА) смол и асфальтенов, выделенных из продуктов термоллиза, проводили по методике, основанной на совместном использовании данных молекулярной массы, элементного анализа и ПМР-спектроскопии ⁹.

Анализ содержания углерода, водорода, азота и кислорода проводили на элементном анализаторе Vario EL Cube (Германия).

Молекулярные массы смол и асфальтенов измеряли методом криоскопии в нафталине на разработанном в ИХН СО РАН приборе «Крион».

Спектры протонного магнитного резонанса снимали на ЯМР-Фурье-спектрометре AVANCE-AV-300 при 1% мас. концентрации исследуемых веществ.

В работе использованы такие же обозначения структурных параметров, которые применялись в прежних работах ⁹: C_a , C_n , C_n , C_γ – количества атомов углерода в ароматических, нафтеновых, парафиновых структурах молекул, в α -положениях к гетероатомам и ароматическим ядрам, и в несвязанных с последними терминальных метильных группах соответственно; f_a , f_n , f_n – доли углеродных атомов в соответствующих структурных фрагментах; K_o – общее количество колец, K_a , K_n – количества ароматических и нафтеновых циклов в усредненной молекуле; m_a – среднее число структурных блоков в молекуле. Параметры средних структурных блоков помечены надстрочными звездочками, C^* – общее число атомов углерода в структурном блоке, остальные обозначения аналогичны представленным выше.

Результаты и их обсуждение

Структурно-групповые характеристики исходных и выделенных из продуктов термоллиза асфальтенов представлены в табл. 3.

В исходном мазуте молекулы асфальтенов имеют среднюю молекулярную массу $MM = 2280 \text{ а.е.м.}$, в их составе около 162.3 атомов С и 189.8 атомов Н.

В структуре асфальтенов, выделенных из исходного мазута, общее число колец достигает 31.7. Из них ароматическими являются 17.7, а нафтеновыми – 14.0. Число парафиновых атомов углерода (C_n) равно 26.2.

Известно, что молекулы асфальтенов имеют преимущественно «континентальное» строение ¹⁰. Согласно модели Йена, асфальтены представлены многослойной структурой, и организуют «пачку» ¹¹. В исходных асфальтенах среднее число блоков (m_a) в пачке составляет около 5. В блоке среднее число колец $K_o^* = 6.5$, из них 3.6 являются ароматическими (K_a^*), а 2.9 – нафтеновыми (K_n^*).

При термоллизе мазута исходные молекулы асфальтенов претерпевают изменения, связанные с деструкцией и образованием новых структур асфальтенов из масел и смол. Схема термических превращений основных компонентов нефтяного остатка показана на рис. 1 ¹².

Таблица 3

**Структурно-групповые характеристики
асфальтенов**

Пара- метры	Исх. мазут	Состав исходной реакционной смеси			
		М	М / МС	М / ПМ	М / ПМ / МС
Содержание асфальтенов в исходном сырье и в продуктах, % мас.					
W	8.5	9.9	7.3	8.7	6.3
Средняя молекулярная масса, а.е.м.					
MM	2280	523	445	481	483
Число атомов в средней молекуле					
C	162.28	37.93	30.46	34.86	33.69
H	189.77	28.02	21.15	25.77	24.63
N	2.08	0.73	0.60	0.64	0.64
S	2.44	0.54	0.43	0.47	0.46
O	2.14	0.76	2.25	0.79	1.89
H/C	1.17	0.74	0.69	0.74	0.73
Кольцевой состав					
K _o	31.7	19.3	16.6	17.9	17.3
K _a	17.7	2.7	2.0	2.4	2.4
K _н	14.0	16.7	14.6	15.5	15.0
Распределение атомов C, %					
f _a	45.0	30.4	29.2	30.2	30.9
f _н	38.8	66.3	67.7	66.3	66.1
f _п	16.1	3.4	3.0	3.5	3.0
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле					
C _a	73.1	11.5	8.9	10.5	10.4
C _н	63.0	25.1	20.6	23.1	22.3
C _п	26.2	1.3	0.9	1.2	1.0
C _α	21.9	6.7	5.6	6.2	6.2
C _γ	8.0	1.3	0.9	1.2	1.0
Среднее число блоков в молекуле					
m _a	4.9	1.4	1.3	1.4	1.4
Параметры средних структурных блоков					
K _o [*]	6.5	13.5	13.1	13.1	12.8
K _a [*]	3.6	1.9	1.6	1.8	1.7
K _н [*]	2.9	11.7	11.5	11.4	11.0
C [*]	33.1	26.5	24.1	25.6	24.8
C _a [*]	14.9	8.1	7.0	7.7	7.7
C _н [*]	12.9	17.6	16.3	17.0	16.4
C _п [*]	5.3	0.9	0.7	0.9	0.7
C _α [*]	4.5	4.7	4.5	4.6	4.5
C _γ [*]	1.6	0.9	0.7	0.9	0.7

Исх. мазут — исходный нетермализованный мазут; М — продукты термализа мазута без внесения добавок; М / МС — продукты термализа смеси мазута и микросфер; М / ПМ — продукты термализа смеси мазута и подсолнечного масла; М / ПМ / МС — продукты термализа смеси мазута, подсолнечного масла и микросфер

Маршруты k_1 , k_5 , k_7 , k_{10} представляют собой процесс конденсации и образование более высокомолекулярных соединений; k_2 , k_3 , k_4 , k_6 , k_8 , k_9 — процесс крекинга (распада) высокомолекулярных соединений до более меньших по молекулярной массе и структуре ¹².

В выделенных из продуктов термализа асфальтенах средняя молекулярная масса сни-

жается с 2280 до 523–445 а.е.м., а число атомов в средней молекуле (углерода: с 162 до 30–38; водорода: с 190 до 21–28).

Асфальтены, выделенные из продуктов термализа, также характеризуются сокращением среднего числа блоков в молекуле с 4.9 (для исходных асфальтенов) до 1.3–1.4. Меняются и параметры средних структурных блоков, сокращается число ароматических колец K_a^* с 3.6 (для исходных асфальтенов) до 1.0–1.9, среднее количество атомов в парафиновых структурах C_n^* снижается с ~5.3 до 0.7–0.9, а число насыщенных циклов K_n^* увеличивается с 3 до 11–12.

Существенное снижение количества атомов в парафиновых структурах объясняется разрушением мостиковых серосодержащих фрагментов молекул ¹³, что приводит к снижению доли алкильных атомов углерода (C_n), концевых метильных групп C_γ и числа атомов серы в усредненной молекуле асфальтенов более чем в 4 раза (табл. 3).

Увеличение доли нафтеновых колец K_n и снижение доли ароматических колец K_a в асфальтенах, выделенных из продуктов термализа, возможно объяснить реакцией Дильса-Альдера — образование насыщенных циклов в процессе конденсации ¹⁴ и за счет рекомбинации радикалов, образовавшихся в процессе деструкции молекул смол и масел, в составе которых имеется всего 1–2 ароматических кольца и около 10–12 насыщенных колец ⁷.

Внесение добавок ПМ и МС в процессе термализа приводит к образованию асфальтенов с меньшей молекулярной массой, чем асфальтены, выделенные из продуктов термализа мазута без добавок. Средняя молекулярная масса сокращается с 523 до 445–483 а.е.м. Так же введение добавок приводит к снижению выхода асфальтенов на 1.2–3.6 % мас. (табл. 3), что указывает на то, что они способствуют процессу деструкции асфальтенов или замедляют их образование (рис. 1).

В сравнении с асфальтенами, выделенными из продуктов термализа мазута без добавок, в асфальтенах, выделенных из продуктов, полученных в присутствии МС, заметно увеличивается количество атомов кислорода в средней молекуле с 0.76 до 1.89–2.25. Увеличение доли кислорода объясняется участием оксидов железа, входящих в состав МС, в окислительно-восстановительных процессах ².

Введение МС и ПМ также приводит к заметному снижению количества атомов серы в структуре асфальтенов. Число атомов серы в средней молекуле асфальтенов сокращается с

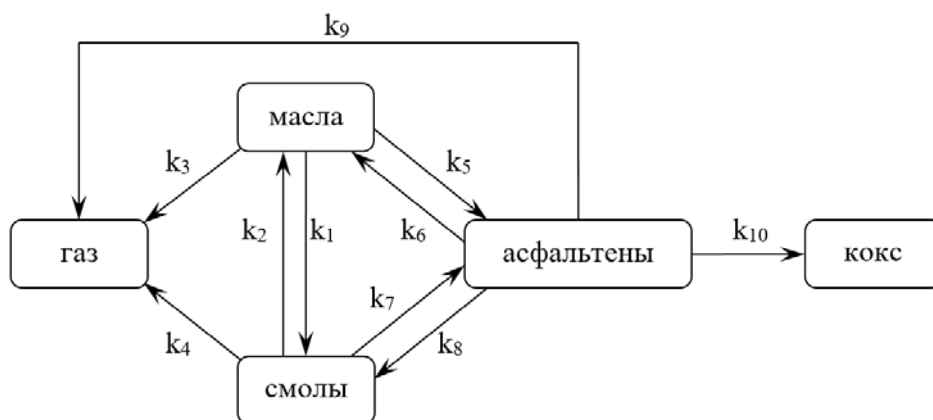


Рис. 1. Формализованная схема термических превращений¹²

0.54 (для асфальтенов, выделенных из продуктов термолитиза мазута без добавок) до 0.43–0.47 (для асфальтенов, полученных в присутствии добавок). При этом среднее число блоков в асфальтенах, выделенных из продуктов термолитиза, существенно не меняется и остается в пределах 1.3–1.4.

Структурно-групповые характеристики исходных и выделенных из продуктов термолитиза смол представлены в табл. 4.

В процессе термолитиза содержание смол сокращается с 37.0% мас. для исходного мазута до 4.9–8.4 % мас. для продуктов термолитиза.

Смолы, выделенные из исходного мазута, имеют среднюю молекулярную массу $MM = 585$ а.е.м. Средняя структура смол содержит около 41.6 атомов углерода и 49.9 атомов водорода, которые образуют 2.9 ароматических (K_a) и 8.5 нафтеновых колец (K_n). Среднее число блоков в молекуле $m_a = 1.5$.

У смол, выделенных из продуктов термолитиза мазута, полученных без добавок, снижается молекулярная масса (MM) с 585 до 401 а.е.м., количество атомов углерода с 41.57 до 27.20, атомов водорода с 49.91 до 27.69. Заметно меняется и содержание гетероатомов в средней молекуле смол – сокращается количество серы, и более чем в два раза увеличивается содержание кислорода. Количество ароматических колец (K_a) незначительно увеличивается с 2.9 до 3.5, нафтеновых (K_n) сокращается с 8.5 до 3.4. Данные изменения объясняются деструкцией нафтеновых колец, и их частичной ароматизацией.

Смолы, выделенные из продуктов термолитиза смесей мазута с добавками, имеют меньшую молекулярную массу ($MM = 379–362$ а.е.м.), в сравнении со смолами, выделенными из продуктов термолитиза мазута без добавок ($MM = 401$ а.е.м.), что указывает на протекающие более глубоких процессов деструкции.

Таблица 4

Структурно-групповые характеристики смол

Пара- метры	Исх. мазут	Состав исходной реакционной смеси			
		М	М / МС	М / ПМ	М / ПМ / МС
Содержание смол в исходном сырье и в продуктах, % мас.					
W	37.0	4.9	5.7	7.8	8.4
Средняя молекулярная масса, а.е.м.					
MM	585	401	376	362	379
Число атомов в средней молекуле					
C	41.57	27.20	24.94	22.49	24.92
H	49.91	27.69	23.43	23.99	24.29
N	0.64	0.70	0.68	0.55	0.59
S	0.51	0.38	0.26	0.30	0.34
O	0.66	1.55	2.21	3.18	2.28
H/C	1.20	1.02	0.94	1.07	0.97
Кольцевой состав					
K _o	11.4	6.9	11.6	5.5	11.6
K _a	2.9	3.5	1.3	2.7	1.0
K _n	8.5	3.4	10.3	2.7	10.5
Распределение атомов C, %					
f _a	29.8	56.4	22.7	54.9	18.8
f _n	63.9	40.5	71.9	41.6	75.3
f _p	6.3	3.2	5.4	3.5	5.8
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле					
Ca	12.4	15.3	5.7	12.3	4.7
Cn	26.6	11.0	17.9	9.4	18.8
Cp	2.7	0.9	1.3	0.8	1.5
C _α	6.3	5.9	4.1	5.2	3.7
C _γ	2.6	0.9	1.3	0.8	1.5
Среднее число блоков в молекуле					
m _a	1.5	1.6	1.1	1.4	1.0
Параметры средних структурных блоков					
K _o [*]	7.7	4.3	10.7	3.8	11.4
K _a [*]	1.9	2.2	1.2	1.9	1.0
K _n [*]	5.8	2.1	9.5	1.9	10.4
C [*]	28.3	17.1	23.2	15.7	24.6
C _a [*]	8.2	9.6	5.3	8.6	4.6
C _n [*]	17.2	6.9	16.7	6.5	18.5
C _p [*]	1.8	0.5	1.2	0.6	1.4
C _α [*]	4.3	3.7	3.8	3.6	3.7
C _γ [*]	1.7	0.5	1.2	0.6	1.4

При этом растет содержание кислорода с 1.6 до 2.2–3.2 атомов на среднюю молекулу, что объясняется участием МС в окислительно-восстановительных реакциях². Количество атомов серы в средней молекуле снижается с 0.38 до 0.34–0.26, что, как и в случае с асфальтенами, может объясняться разрушением мостиковых серосодержащих фрагментов¹³. В работе² также показано, что сера присутствует в углеродистых отложениях, которые образуются на поверхности микросфер в процессе крекинга, что указывает на перераспределение серы в получаемых продуктах.

Введение МС приводит к заметному изменению кольцевого состава в структуре смол,

выделенных из продуктов термолiza. В смолах уменьшается число ароматических колец (K_a) с 3.5 до 2.7–1.0, а число нафтеновых колец (K_n) увеличивается с 3.4 до 10.3–10.5. Так же в присутствии МС уменьшается среднее число блоков в молекуле (m_a) с 1.6 до 1.1–1.0.

Показано, что введение добавок ПМ и МС способствует более глубокой деструкции смол и асфальтенов, а именно, уменьшается средняя молекулярная масса, сокращается количество атомов серы в средней молекуле, заметно снижается доля парафиновых фрагментов в структуре и среднее число структурных блоков.

Литература

1. Castaneda L.C., Munoz J.A.D., Ancheyta J. Current situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils // *Catalysis Today*.— 2014.— V.220-222.— Pp. 248-273.
2. Golovko A.K., Kopytov M.A., Sharonova O.M., Kirik N.P., Anshits A.G. Cracking of heavy oils using catalytic additives based on coal fly ash ferrospheres // *Catalysis in Industry*.— 2015.— V.7, №4.— Pp.293-300.
3. Kopytov M.A., Boyar S. V., Golovko A.K. Thermal conversion of petroleum residue in the presence of vegetable oil // *AIP Conf. Proc.*— 2018.— V.2051.— Pp.020131-(1-4).
4. Timoshkina M.A., Yusevich A.I., Mikhalevok S.G., Prokopchuk N.R. Kinetics of thermal degradation of macromolecular petroleum compounds in the presence of fatty acid triglycerides // *Petroleum Chemistry*.— 2014.— V.54, №2.— Pp.111-119.
5. Golovko A.K., Kam'janov V.F., Ogorodnikov V.D. The physicochemical characteristics and hydrocarbon composition of crude oils of the Timan-Pechora petroliferous basin // *Russian Geology and Geophysics*.— 2012.— V.53, №11.— Pp.1580-1594.
6. Kopytov M.A., Boyar S.V., Mozhaitskaya M.V. Thermal transformations of petroleum residue components in the presence of power-plant flyash ferrospheres and sunflower oil // *Petroleum Chemistry*.— 2020.— V.60, №3.— Pp.348-357.
7. Kopytov M.A., Golovko A.K. Changes in structural-group characteristics of resins and asphaltene of heavy oils in the primary distillation process // *Petroleum Chemistry*.— 2017.— V.57, №1.— Pp.39-47.
8. Sharonova O.M., Anshits N.N., Solovyov L.A., Salanov A.N., Anshits A.G. Relationship between composition and structure of globules in narrow fractions of ferrospheres // *Fuel*.— 2013.— V.111.— Pp.332-343.
9. Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф. Структурно-групповой анализ компонентов нефтей // *Нефтехимия*.— 1984.— Т.24, №4.— С. 443-449.
10. Schuler B., Meyer G., Pena D., Mullins O.C., Gross L. Unraveling the molecular structures of

References

1. Castaneda L.C., Munoz J.A.D., Ancheyta J. [Current situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils]. *Catalysis Today*, 2014, vol. 220-222, pp. 248-273.
2. Golovko A.K., Kopytov M.A., Sharonova O.M., Kirik N.P., Anshits A.G. [Cracking of heavy oils using catalytic additives based on coal fly ash ferrospheres]. *Catalysis in Industry*, 2015, vol.7, no.4, pp.293-300.
3. Kopytov M.A., Boyar S. V., Golovko A.K. [Thermal conversion of petroleum residue in the presence of vegetable oil]. *AIP Conf. Proc.*, 2018, vol.2051, pp.020131-(1-4).
4. Timoshkina M.A., Yusevich A.I., Mikhalevok S.G., Prokopchuk N.R. [Kinetics of thermal degradation of macromolecular petroleum compounds in the presence of fatty acid triglycerides]. *Petroleum Chemistry*, 2014, vol.54, no.2, pp.111-119.
5. Golovko A.K., Kam'janov V.F., Ogorodnikov V.D. [The physicochemical characteristics and hydrocarbon composition of crude oils of the Timan-Pechora petroliferous basin]. *Russian Geology and Geophysics*, 2012, vol.53, no.11, pp.1580-1594.
6. Kopytov M.A., Boyar S.V., Mozhaitskaya M.V. [Thermal transformations of petroleum residue components in the presence of power-plant flyash ferrospheres and sunflower oil]. *Petroleum Chemistry*, 2020, vol.60, no.3, pp.348-357.
7. Kopytov M.A., Golovko A.K. [Changes in structural-group characteristics of resins and asphaltene of heavy oils in the primary distillation process]. *Petroleum Chemistry*, 2017, vol.57, no.1, pp.39-47.
8. Sharonova O.M., Anshits N.N., Solovyov L.A., Salanov A.N., Anshits A.G. [Relationship between composition and structure of globules in narrow fractions of ferrospheres]. *Fuel*, 2013, vol. 111, pp. 332-343.
9. Kam'yanov V.F., Bol'shakov G.F. *Strukturno-grupповой analiz komponentov neftey* [Structural-group analysis of components of oils]. *Neftekhimiya* [Neftekhimiya], 1984, vol.24, no.4, pp.443-449.

- asphaltenes by atomic force microscopy // *Journal of the American Chemical Society*.— 2015.— V.137, №31.— Pp.9870-9876.
11. Mullins O.C., Sabbah H., Eyssautier J, Pomerantz A.E., Barre L., Andrews A.B., Ruiz-Morales Y., Mostowfi F., McFarlane R., Goual L., Lepkowitz R., Cooper T., Orbulescu J., Leblanc R.M., Edwards J., Zare R.N. Advances in asphaltene science and the Yen-Mullins model // *Energy & Fuels*.— 2012.— V.26.— Pp.3986-4003.
 12. Dmitriev D.E., Golovko A.K. Transformation of resins and asphaltenes during the thermal treatment of heavy oils // *Petroleum Chemistry*.— 2010.— V.50, №2.— Pp.118-125.
 13. Grin'ko A.A., Min R.S., Sagachenko T.A., Golovko A.K. Aromatic sulfur-containing structural units of resins and asphaltenes in heavy hydrocarbon feedstock // *Petroleum Chemistry*.— 2012.— V.52, №4.— Pp.221-227.
 14. Sun X., Li X., Zheng W., Zhu G., Cai J., Zhang Y. Pyrolysis of heavy oil in supercritical multi-thermal fluid: An effective recovery agent for heavy oils // *Journal of Petroleum Science and Engineering*.— 2021.— V.196.— Pp.107784-(1-15).
 10. Schuler B., Meyer G., Pena D., Mullins O.C., Gross L. [Unraveling the molecular structures of asphaltenes by atomic force microscopy]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, vol.137, no.31, pp.9870-9876.
 11. Mullins O.C., Sabbah H., Eyssautier J, Pomerantz A.E., Barre L., Andrews A.B., Ruiz-Morales Y., Mostowfi F., McFarlane R., Goual L., Lepkowitz R., Cooper T., Orbulescu J., Leblanc R.M., Edwards J., Zare R.N. [Advances in asphaltene science and the Yen-Mullins model]. *Energy & Fuels*, 2012, vol.26, pp.3986-4003.
 12. Dmitriev D.E., Golovko A.K. [Transformation of resins and asphaltenes during the thermal treatment of heavy oils]. *Petroleum Chemistry*, 2010, vol.50, no.2, pp.118-125.
 13. Grin'ko A.A., Min R.S., Sagachenko T.A., Golovko A.K. [Aromatic sulfur-containing structural units of resins and asphaltenes in heavy hydrocarbon feedstock]. *Petroleum Chemistry*, 2012, vol.52, no.4, pp.221-227.
 14. Sun X., Li X., Zheng W., Zhu G., Cai J., Zhang Y. [Pyrolysis of heavy oil in supercritical multi-thermal fluid: An effective recovery agent for heavy oils]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021, vol.196, pp.107784-(1-15).

С. Р. Сахибгареев (асп.)¹, А. Д. Бадикова (д.т.н., проф., зав.каф.)¹,
М. А. Цадкин (д.т.н., проф.)², Е. В. Осипенко (студ.)², В. В. Бурханова (магистрант)¹,
Б. А. Абдрахманов (студ.)², Э. Ф. Гумерова (к.х.н., доц.)²

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДИЕНОВОВОГО УГЛЕВОДОРОДА В СРЕДЕ РАСПЛАВЛЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра «Физическая и органическая химия»

450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: samat.sax2014@yandex.ru

² Башкирский государственный университет,

кафедра «Высокомолекулярные соединения и общая химическая технология»

450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32 к.3; e-mail: tsadkin@yandex.ru

S. R. Sakhibgareev¹, A. D. Badikova¹, M. A. Tsadkin², E. V. Osipenko²,
V. V. Burkhanova¹, B. A. Abdrakhmanov², E. F. Gumerova²

CATALYTIC PROCESSING OF DIENE HYDROCARBON IN A MELTED CATALYST MEDIUM

¹ Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtor Str., 450062, Ufa, Russia; e-mail: samat.sax2014@yandex.ru

² Bashkir State University

32, Zaki Validi; 450076 Ufa, Russia; e-mail: tsadkin@yandex.ru

Рассматриваются закономерности протекания процесса термокаталитической деструкции диеновых углеводородов, на примере изопрена. Процесс проводился с использованием барботажной системы в среде расплавленного катализатора тетрахлороферрата натрия (NaFeCl_4). Исследованию подверглись такие характеристики процесса как выходы газообразных и жидких углеводородов в зависимости от температурных режимов осуществления процесса. Экспериментально получены данные по термокаталитическому расщеплению изопрена при 350 °С, в ходе которого было выявлено, что при увеличении температуры проведения процесса на 50 °С наблюдается повышение конверсии сырья от 36 до 75 %, причем при температуре 400 °С увеличивается выход легких олефинов состава $\text{C}_2\text{-C}_3$. Выход газообразных ненасыщенных циклических углеводородов при 400 °С достигает более 43% мас.

Ключевые слова: барботажная система; газовая фракция, диеновые углеводороды; жидкая фракция, каталитические процессы; коксообразование, конверсия сырья; расплав катализатора; низшие олефины; термокаталитическая деструкция.

This article discusses the regularities of the process of thermocatalytic destruction of diene hydrocarbons, using the example of isoprene. The process was carried out using a bubbling system in a molten sodium tetrachloroferrate (NaFeCl_4) catalyst medium. Such process characteristics as the outputs of gaseous and liquid hydrocarbons depending on the temperature conditions of the processes were studied. Data on the thermocatalytic cleavage of isoprene were obtained experimentally, during which it was revealed that with an increase in the temperature of the process by 50 °C, an increase in the conversion of raw materials from 36 to 75 % is observed, and at a temperature of 400 °C, the yield of light olefins of the composition $\text{C}_2\text{-C}_3$ increases. The yield of gaseous unsaturated cyclic hydrocarbons at 400 °C reaches more than 43% by weight.

Key words: bubbling system; gas fraction, diene hydrocarbons; liquid fraction, catalytic processes; coke formation, conversion of raw materials; catalyst melt; lower olefins; thermocatalytic destruction.

Дата поступления 16.08.21

В настоящее время каталитический крекинг является одним из крупнотоннажных процессов нефтеперерабатывающей промышленности, поэтому данная отрасль в значительной мере нуждается в разработке новых эффективных методов, которые приведут к увеличению выходов важных продуктов для нефтехимии: легкие углеводороды (алкены), разветвленные алифатические углеводороды, циклические соединения и др. Одним из способов достижения данного результата является модернизация процесса каталитического крекинга с внедрением новых видов каталитических систем и осуществлением их в различных режимах.

В настоящее время разработаны и усовершенствованы новые технологии по переработке углеводородного сырья, которые базируются на принципах, существенно отличающихся от традиционных видов переработки: термоконтактные процессы, процессы в расплавах, использование гомогенных инициаторов, электрокрекинг, радиолит, фотолит и др.^{1,2}

Проведение термокаталитического расщепления различного углеводородного сырья в расплавах является актуальной темой для многих исследований^{3–6}. Применение неорганических расплавов в технологии превращения органических веществ имеет ряд характерных особенностей^{5, 7–11}. Высокая теплопроводность неорганических расплавов позволяет создавать изотермические условия в реакционной зоне. Кроме снижения вероятности аварийных ситуаций, отсутствие местных перегревов позволяет увеличить селективность процесса образования целевых продуктов. Упрощается подвод тепла в реактор в случае проведения эндотермических реакций (пиролит, крекинг углеводородов) и отвод тепла при протекании экзотермических реакций глубокого окисления органических веществ^{4–6}.

В связи с этим актуальной задачей в технологии каталитического крекинга является увеличение выхода необходимых продуктов в условиях изменения состава сырья и модификаций катализатора.

Целью работы является изучение закономерностей активности расплавленного катализатора в условиях изменения температур процесса каталитической деструкции диеновых углеводородов (на примере изопрена) с получением низших газообразных углеводородов.

Экспериментальная часть

Для приготовления расплава катализатора использовалась солевая смесь, порции реакти-

вов NaCl и FeCl₃ предварительно смешивались в соотношении, которое соответствует составу бинарных эвтектик. Используемые реактивы соответствовали квалификации «химически-чистый» с содержанием основного компонента более 99.0%.

Спекание солей NaCl и FeCl₃, взятых в стехиометрическом соотношении, проводилось при температуре 330 °С с получением двойной соли NaCl·FeCl₃. Исходные компоненты для получения расплава помещались в лабораторный реактор, который нагревался до рабочей температуры от 350 до 400 °С и выдерживался в течение 15 мин. В результате таким способом удалялась часть адсорбированной влаги с достижением однородного состава расплава. После получения однородного состава, расплав считался готовым для проведения экспериментальных исследований.

Сырьем термокаталитической деструкции был выбран диеновый углеводород — изопрен с цеха дегидрирования изопентана завода ОАО «Синтез-Каучук».

Деструкцию изопрена проводили на опытной установке (рис. 1) с реактором барботажного типа с объемом обогреваемой зоны 250 см³.

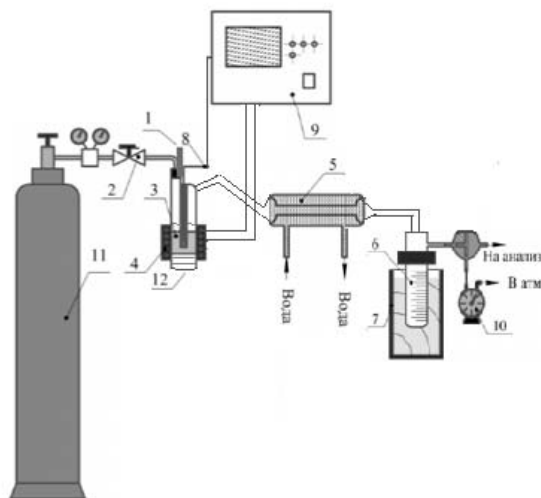


Рис. 1. Экспериментальная установка для деструктивно-каталитической переработки изопрена: 1 — система ввода сырья; 2 — редуктор; 3 — реактор барботажного типа; 4 — электрическая печь; 5 — прямой холодильник; 6 — сборник дистиллята; 7 — сосуд для конденсации газообразных веществ; 8 — термopapa; 9 — терморегулятор ТК-4к; 10 — газосчетчик барабанный ГСБ-400; 11 — баллон с инертным газом; 12 — расплав катализатора.

Сырье подавалось с помощью перистальтического насоса типа РР-2-1Б в печь предварительного нагрева, после чего сырье поступало в нижнюю часть реактора с расплавленным

слоем катализатора через систему термостойких стеклянных капилляров. Обогрев реакционной зоны осуществлялся с помощью лабораторной трубчатой печи РТФ 12/50/250. Контроль температуры осуществляли с помощью термпары и регистрировали потенциометром. Продукты деструкции конденсировались в системе холодильников, жидкий продукт поступал в приемник конденсата. Газообразные продукты, пройдя через ловушку, поступали в барабанный счетчик с жидкостным затвором ⁵.

Состав газообразных продуктов определяли на газовом хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000 на капиллярной колонке с использованием детектора ДТП. Жидкие продукты анализировали на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2020 с применением капиллярной колонки Rxi-5 ms.

Обсуждение результатов

В ходе экспериментальных исследований изучены закономерности термokatалитического расщепления диеновых углеводородов, на примере изопрена, в присутствии расплавленного катализатора на основе хлоридов щелочных и переходных металлов. Расплав катализатора представляет собой тетрахлорферрат натрия NaFeCl_4 ⁸. Применение его в качестве катализатора способствует протеканию ряда процессов циклизации диенов с увеличением выхода газообразных продуктов циклического строения.

Результаты термokatалитического крекинга изопрена при температуре 350 °С представлены в табл. 1.

Таблица 1
Состав газовой и жидкой фазы термokatалитического крекинга изопрена 350 °С

Компонент	Время, мин	Площадь, мВ·мин	Выход, % мас.
Газообразные продукты			
Метан	3.317	1.819	15.49
Этан	3.898	0.588	5.39
Этилен	4.147	1.730	18.59
Циклобутен	8.932	2.146	43.35
Бутан	10.867	0.384	13.99
2,2-диметилпропан	14.132	0.157	3.19
Жидкая фракция			
Пентан	14.492	0.157	7.22
Циклопентан	15.557	0.960	19.71
Пентен-2	16.889	4.009	69.81
Гексен-1	20.208	0.171	2.52
Изопептан	21.110	0.027	0.48
2-метилгексан	21.377	0.170	0.26

Представленные в табл. 1 данные свидетельствуют о неполной конверсии диена — превращение изопрена в конечные продукты не превышает 36.00% мас. При этом выход газообразных углеводородов на сырье составляет 38.52% мас., выход жидких 61.48% мас., коксообразование не наблюдается. В полученном газовом продукте преобладают циклические и ненасыщенные углеводороды $\text{C}_2\text{--C}_4$. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что использованный расплав катализатора на основе двойной соли проявляет исключительную селективность и активность к получению ненасыщенных газообразных углеводородов и способствует циклизации. Состав жидкой фракции представлен преимущественно C_5 углеводородами изомерного строения.

При проведении процесса термokatалитической деструкции при температуре 400 °С наблюдается значительный рост выхода легких газообразных углеводородов $\text{C}_1\text{--C}_4$. Компонентный состав газовой и жидкой фракций расширяется. Полученные в результате эксперимента данные представлены в табл. 2.

Таблица 2
Состав газовой жидкой фазы термokatалитического крекинга изопрена 400 °С

Компонент	Время, мин	Площадь, мВ·мин	Выход, % мас.
Газообразные продукты			
Метан	3.317	1.007	24.54
Этан	3.895	0.330	11.61
Этилен	4.140	0.444	16.83
Пропилен	6.594	0.213	9.33
Циклобутен	8.886	3.122	26.41
Бутан	10.836	0.579	7.33
Циклобутан	11.472	0.037	0.55
цис-Бутен-2	13.341	0.259	3.40
Жидкая фракция			
изо-Пентан	14.110	0.618	15.17
Пентан	14.497	0.402	9.38
Циклопентан	15.535	0.685	19.17
Пентен-2	16.913	0.523	13.53
Изогексан	17.555	0.102	9.62
Гексан	18.058	0.412	12.03
Гексен-2	18.285	0.104	6.23
Гексен-1	20.199	0.086	11.50
Изопептан	21.138	0.028	2.25
Гептан	21.574	0.330	1.12

Анализ экспериментальных значений показал, что повышение температуры в реакционной зоне с 350 до 400 °С приводит к активному расщеплению диенового углеводорода, конверсия сырья повышается до 75.00%. Газообразование при данном режиме составляет 61.64% мас. Образование жидких продуктов 38.26% мас., коксообразование 0.10% мас.

Низшие олефины, полученные при термокаталитическом расщеплении, преимущественно представлены углеводородами состава C_2-C_3 , с количественными величинами выхода — 16.83 и 9.33 % мас., соответственно. Наличие в составе продуктов каталитического превращения изопрена значительных количеств углеводородов C_2-C_3 может представлять практический интерес как возможный сырьевой источник для производства алкилбензинов и ряда полимерных продуктов нефтехимии.

Таким образом, реализация термокаталитического превращения изопрена при его барботаже через слой исследованной каталитической системы в температурном диапазоне при 350–400 °С показала, что с увеличением температуры в реакционной зоне достигается существенное возрастание конверсии сырья до 75%, рост выхода легких газообразных олефинов состава C_2-C_3 , представляющие значительный практический интерес для нефтехимической промышленности. Выход газообразных ненасыщенных циклических углеводородов достигает более 43% мас.

Литература

1. Доронин В. П., Липин П. В., Потапенко О. В., Сорокина Т. П., Короткова Н. В., Горденко В. И. Перспективные разработки: катализаторы крекинга и добавки к ним // Катализ в промышленности.— 2014.— №5.— С.82-87.
2. Нефедов Б. К., Радченко Е. Д., Алиев Р. Р. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти.— М.: Химия, 1992.— 265 с.
3. Sahu R.A., Song B.J., Im J.S., Jeon Y.P., Lee C.W. Review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues // Journal of Industrial and Engineering Chemistry.— 2015.— V.27.— Pp.12-24.
4. Tsadkin M.A., Badikova A.D. Gasoline pyrolysis in the presence of metal chlorides. Bulletin of the Bashkir University.— 2015.— V.20, №4.— Pp. 1198-1200.
5. Lappas A.A., Iatridis D.K., Papapetrou M. C., Kopalidou E. P., Vasalos I.A. Feedstock and catalyst effects in fluid catalytic cracking - Comparative yields in bench scale and pilot plant reactors // Chemical Engineering Journal.— 2015.— V.278.— Pp.140-149.
6. Сахибгареев С. Р., Цадкин М. А., Бадикова А. Д., Осипенко Е. В. Некоторые закономерности деструктивно-каталитической переработки нефтяного сырья на модифицированных катализаторах на основе хлоридов щелочноземельных металлов // Баш. хим. ж.— 2020.— Т.27, №3.— С.47-51.
7. Ershov D.S., Khafizov A.R., Mustafin I.A., Stankevich K.E., Gantsev A.V., Sidorov G.M. Current state and development trends of the catalytic cracking process // Fundamental research.— 2017.— №12.— Pp.282-285.
8. Сахибгареев С. Р., Цадкин М. А., Бадикова А. Д., Батраева О. А., Осипенко Е. В. Высоко-температурная каталитическая деструкция мазута на модифицированном катализаторе на основе хлоридов металлов // Нефтепереработка и нефтехимия.— 2020.— №10.— С.12-14.
9. Boytsova A.A., Kondrasheva N.K., Ancheyta J.Q. Thermogravimetric Determination and Pyrolysis Thermodynamic Parameters of Heavy Oils and Asphaltenes // Energy & Fuels.— 2017.— №10.— Pp.10566-10575.

References

1. Doronin V.P., Lipin P.V., Potapenko O.V., Sorokina T.P., Korotkova N.V., Gordienko V. I. *Perspektivnye razrabotki: katalizatory krekinga i dobavki k nim* [Promising developments: cracking catalysts and additives to them]. *Kataliz v promyshlennosti* [Catalysis in industry], 2014, no.5, pp.82-87.
2. Nefedov B.K., Radchenko E.D., Aliev R.R. *Katalizatory protsessov uglublennoy pererabotki nefti* [Catalysts of advanced oil refining processes]. Moscow, Nauka Publ., 1992, 265 p.
3. Sahu R.A., Song B.J., Im J.S., Jeon Y.P., Lee C.W. [Review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, vol.27, pp.12-24.
4. Tsadkin M.A., Badikova A.D. [Gasoline pyrolysis in the presence of metal chlorides]. *Bulletin of the Bashkir University*, 2015, vol.20, no.4, pp.1198-1200.
5. Lappas A.A., Iatridis D.K., Papapetrou M.C., Kopalidou E.P., Vasalos I.A. [Feedstock and catalyst effects in fluid catalytic cracking - Comparative yields in bench scale and pilot plant reactors]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, vol.278, pp.140-149.
6. Sakhibgareev S.R., Tsadkin M.A., Badikova A.D., Osipenko E. V. *Nekotorye zakonomernosti destruktivno-kataliticheskoy pererabotki nefryanogo syr'ya na modifitsirovannykh katalizatorakh na osnove khloridov shchelochnozemel'nykh metallov* [Some regularities of destructive-catalytic processing of petroleum raw materials on modified catalysts based on alkali-earth metal chlorides]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2020, vol.27, no.3, pp.47-51.
7. Ershov D.S., Khafizov A.R., Mustafin I.A., Stankevich K.E., Gantsev A.V., Sidorov G.M. [Current state and development trends of the catalytic cracking process]. *Fundamental research*, 2017, no.12, pp.282-285.
8. Sakhibgareev S.R., Tsadkin M.A., Badikova A.D., Batraeva O.A., Osipenko E.V. *Vysokotemperaturnaya kataliticheskaya destruktivnaya mazuta na modifitsirovannom katalizatore na osnove khloridov metallov*

10. Kondrasheva N.K., Vasil'ev V.V., Boitsova A.A. Study of Feasibility of Producing High-Quality Petroleum Coke from Heavy Yarega // *Oil Chemistry and Technology of Fuels and Oils*.— 2017.— №6.— Pp.663-669.
11. Kim J.-S. Pyrolysis of plastic waste using the non-catalytic hamburgprocess and a catalytic process using the cycled-spheres-reactor // *Environmental Engineering Research*.— 2014.— V.9, №1.— Pp.31-37.
9. Boytsova A.A., Kondrasheva N.K., Ancheyta J.Q. [Thermogravimetric Determination and Pyrolysis Thermodynamic Parameters of Heavy Oils and Asphaltenes]. *Energy & Fuels*, 2017, no.10, pp.10566-10575.
10. Kondrasheva N.K., Vasil'ev V.V., Boitsova A.A. [Study of Feasibility of Producing High-Quality Petroleum Coke from Heavy Yarega. Oil]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2017, no.6, pp.663-669.
11. Kim J.-S. [Pyrolysis of plastic waste using the non-catalytic hamburgprocess and a catalytic process using the cycled-spheres-reactor]. *Environmental Engineering Research*, 2014, vol.9, no.1, pp.31-37.

В. Е. Ермаков (магистрант), А. В. Третьякова (магистрант), Е. В. Комарова (ст. преп.),
А. П. Никитина (к.х.н., доц.), Е. Ф. Трапезникова (к.т.н., доц.)

ПОЛУЧЕНИЕ НАФТАЛИНОВОГО КОНЦЕНТРАТА ИЗ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра нефтехимии и химической технологии
450064, Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел. (347)2429579; e-mail: vaceslavermakov80@gmail.com

V. E. Ermakov, A. V. Tretiakova, E. V. Komarova, A. P. Nikitina, E. F. Trapeznikova

OBTAINING NAPHTHALINE CONCENTRATE FROM HEAVY STEAM CRACKING TAR

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str, 450064, Ufa, Russia; ph. (347)2429579; e-mail: vaceslavermakov80@gmail.com

Рассмотрена возможность выделения из тяжелой смолы пиролиза продукта с высоким содержанием нафталина. Проведен расчет узла фракционирования тяжелой смолы пиролиза. Разработана принципиальная технологическая схема узла фракционирования. Определены основные параметры работы ректификационных колонн. Предложенный способ разделения тяжелой смолы пиролиза позволит решить проблему рационального использования значительных объемов тяжелой смолы пиролиза при постоянно увеличивающихся мощностях установок пиролиза.

Ключевые слова: ароматические углеводороды; жидкие продукты пиролиза; моделирование; нафталин; нафталиновый концентрат; пиролиз; ректификационная колонна; ректификация; тяжелая смола; фракционирование.

In this work, the possibility of isolating a product with a high naphthalene content from a heavy steam cracking tar is considered. The calculation of the unit for fractionation of heavy steam cracking tar has been carried out. The process flow diagram of the fractionation unit has been developed. The main parameters of the operation of the rectification columns have been determined. The proposed method for the separation of heavy steam cracking tar will solve the problem of rational use of significant volumes of heavy steam cracking tar with constantly increasing capacities of steam cracking units.

Key words: aromatic hydrocarbons; distillation column; fractionation, heavy tar; liquid steam cracking products; modeling; naphthalene; naphthalene concentrate; steam cracking; rectification.

В связи с увеличением мощностей установок пиролиза, а также ввиду утяжеления сырья, проблема рационального использования тяжелой смолы пиролиза (ТСП) становится все более актуальной ¹.

Тяжелая смола — побочный жидкий продукт процесса пиролиза. В ее состав входят ароматические углеводороды C_{8+} , а также смолы и асфальтены, полученные в результате протекания реакций уплотнения и конденсации ароматических колец ². Содержание нафталина и метилнафталинов составляет не менее 25% мас. ^{3,4}.

На современных промышленных установках пиролиза тяжелая смола пиролиза не явля-

ется целевым продуктом, она не имеет стабильного состава и физико-химических характеристик, меняющихся в зависимости от состава исходного сырья и технологического режима. Применение более тяжелого сырья способствует увеличению количества нафталина и его производных (более 25% мас.) в ТСП ⁵.

Современные направления использования смолы пиролиза довольно обширны, но не решают полностью проблему ее реализации (табл. 1).

Известно, что тяжелая смола пиролиза имеет сложный химический состав, который в большинстве случаев невозможно идентифицировать доступными на производстве средствами. Смола пиролиза является побочным продуктом производства, а методы ее анализа

Дата поступления 30.07.21

Варианты применения и переработки тяжелой смолы пиролиза

№ п/п	Направление использования тяжелой смолы пиролиза	Фракционный состав	Лит-ра
1	Производство битумов	Не регламентируется	[6]
2	Производство пеков	- Не регламентируется; - НК-350 °С (для процессов при повышенном давлении)	[7]
3	Производство нефтеполимерных смол	- Не регламентируется	[8]
		Фракция C ₈ -C ₉ (120–200 °С)	[9]
4	Производство пластификаторов и ПАВ	Фракции с температурой кипения выше 170 °С	[10]
5	Производство кокса	Не регламентируется	[11]
		Фракции с температурой кипения выше 250 °С	[12]
		Фракции, содержащие углеводороды C ₁₀ –C ₁₆	[13]
		Фракция 200(210)–230 °С	[14]
		Фракция 200–250 °С (200–230 °С) для выделения нафталина, 230–250 °С – для деалкилирования с получением дополнительного количества нафталина)	[15]
6	Производство нафталина	Фракция 216–218.5 °С (после проведения полимеризации)	[16]
		Не регламентируется	[17]
		Не регламентируется	[18]
		Фракция до 330 °С	[19]
7	Каталитический крекинг	Не регламентируется	[17]
8	Каталитическая перегонка	Не регламентируется	[18]
9	Получение реактивного топлива	Фракция до 330 °С	[19]
10	Комплексная переработка (получение смазочных масел, компонента реактивных топлив, антикоррозионных покрытий)	Раздельное использование фракций с температурой кипения 200–245 °С и выше 245 °С	[20]
11	Пиролиз	Фракция до 300 °С	[21]
12	Получение легких фракций	Не регламентируется	[22]
13	Получение компонента топлива	Фракция 180–230 °С	[23]
14	Комплексная переработка (получение нафталина и сырья для битума)	Раздельное использование фракций 200–235 °С, 235–270 °С и выше 270 °С	[24]

высокозатратны и не всегда целесообразны, поэтому она в основном находит применение как компонент сырья различных процессов (табл. 1). Кроме того, разнообразная сырьевая база процесса пиролиза существенно влияет на компонентный состав основных и побочных его продуктов, а отсутствие данных о составе ТСП не позволяет с высокой достоверностью определить целесообразное направление ее использования. При этом известно, что состав сырья процесса пиролиза не оказывает существенного влияния на содержание нафталина и его производных, преобладающих в составе ТСП. Таким образом, возможность получения из ТСП нафталинового концентрата, который можно использовать в качестве индивидуального компонента, является наиболее перспективным направлением ее переработки.

Материалы и методы

Для разделения ТСП с целью получения нафталинового концентрата с высоким содержанием нафталина предложено использовать процесс ректификации. Расчет блока ректификации производился в среде моделирования

UniSim Design на основании следующих допущений:

- состав смолы пиролиза взят на основе данных из ²⁵;
- ввиду отсутствия в расчетной программе UniSim Design данных по ряду соединений, вместо них используются другие, близкие по структуре соединения с тем же количеством атомов углерода.

Результаты и их обсуждение

Известно несколько подходов к повышению эффективности разделения многокомпонентных смесей методом ректификации – оптимизация режимов работы ректификационной колонны, повышение разделяющей и пропускной способности колонн, а также выбор схемы разделения ²⁶.

На основании потенциального содержания нафталина в ТСП, предложена схема разделения, состоящая из четырех последовательных ректификационных колонн. В качестве обоснования выбранной схемы разделения авторы руководствовались следующими принципами. В первую очередь, осуществлялось вы-

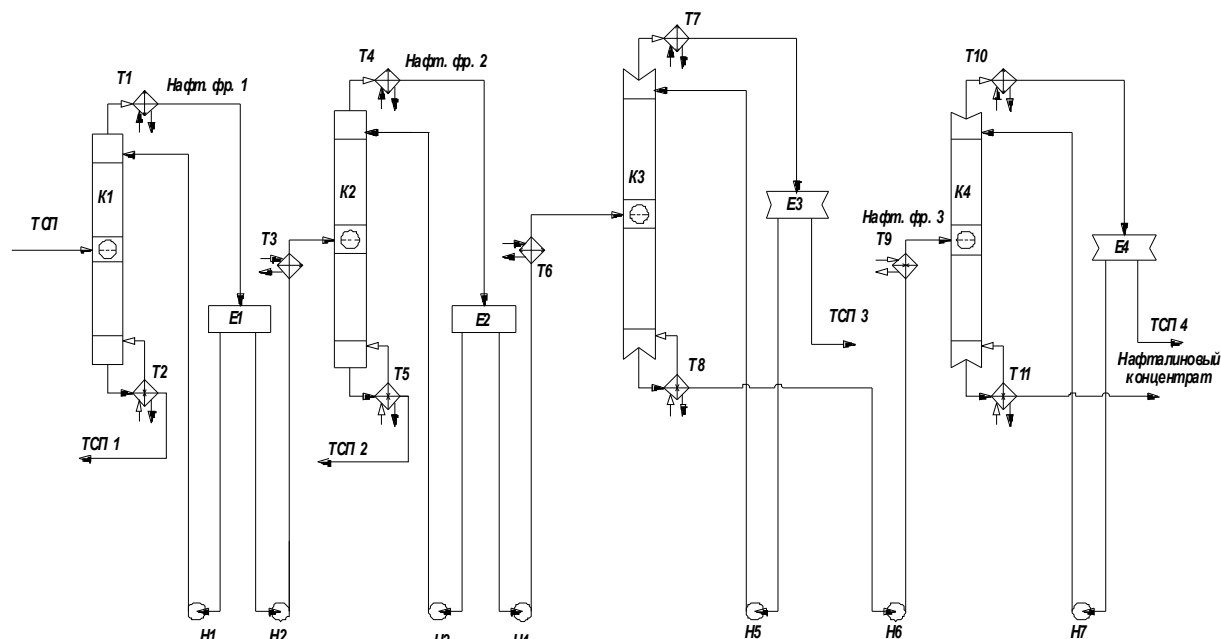


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема узла разделения тяжелой смолы пиролиза: K1–K4 – ректификационные колонны; T1–T11 – теплообменники; E1–E4 – емкости; Н1–Н7 – насосы; ТСП1–ТСП4 – тяжелая смола пиролиза с низким содержанием нафталина; Нафт. фр. 1–Нафт. фр. 3 – промежуточные продукты с высоким содержанием нафталина

деление высококипящей части ТСП, состоящей преимущественно из компонентов с температурами кипения выше 300 °С, затем отделение фракции с температурой кипения выше 240 °С, на третьей ступени разделения происходило отделение нафталинового концентрата от компонентов с меньшими температурами кипения, на заключительном этапе осуществлялось выделение нафталина с содержанием основного компонента более 90% мас.

Тяжелая смола пиролиза, полученная в результате химических превращений в печах пиролиза и отделенная от пирогаза в колонне первичного фракционирования, направлялась на дальнейшее выделение нафталинового концентрата. Разработанная принципиальная технологическая схема процесса разделения ТСП представлена на рис. 1. Тяжелая смола пиролиза последовательно проходит колонны K1–K4, где в процессе разделения образуются фракции с низким содержанием нафталина различного состава (ТСП1–ТСП4). С куба колонны K4 отводится нафталиновый концентрат, являющийся целевым продуктом. Содержание нафталина в нафталиновом концентрате, согласно расчетным данным, составляет 94.4% мас. (табл. 2).

Выбор давления в ректификационных колоннах обуславливался составом разделяемых смесей при соблюдении принципов энергосбережения. Расчет общего числа тарелок проводился, исходя из минимизации критерия оптимальности эксплуатационных и капитальных затрат.

Результаты расчета ректификационных колонн: технологические параметры, качество и количество получаемых продуктов представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Результаты расчета
ректификационных колонн**

№ п/п	Параметр	K1	K2	K3	K4
1	Температура, °С	270	212	195	205.5
2	Давление, бар	1	0.9	0.8	0.8
3	Расход сырья, кг/ч	3300	995	675	551
4	Число тарелок	12	20	25	26
5	Температура дистиллята, °С	223	204.7	162.2	190.6
6	Расход дистиллята, кг/ч	995	675	124	59
7	Содержание нафталина в дистилляте, % мас.	47.61	69.50	0.01	7.89
8	Температура остатка, °С	332.5	238.3	205	207.6
9	Расход остатка, кг/ч	2305	320	551	492
10	Содержание нафталина в остатке, % мас.	0.02	1.37	85.14	94.40

На каждой ступени разделения происходит последовательное увеличение концентрации нафталина в продуктах колонн K1–K4 (рис. 2).

Таким образом, анализ способов переработки тяжелой смолы пиролиза показал, что перспективным направлением является выделение нафталина. Это обусловлено не только потребностью в нафталине как сырье и продукте нефтехимии, но и целесообразностью выбранного способа с точки зрения состава

тяжелой смолы пиролиза. Выбор схемы разделения определяется требуемой концентрацией нафталина в нафталиновом концентрате.

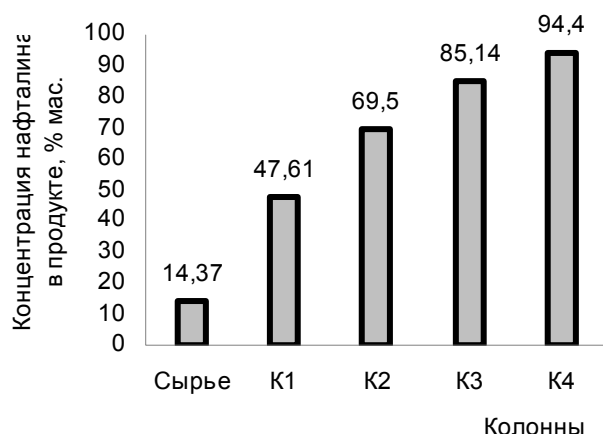


Рис. 2. Изменение концентрации нафталина в продуктах разделения по колоннам

В результате расчета установлено, что наибольшее концентрирование осуществляется в первых двух колоннах. На третьей ступени достигается концентрация нафталина выше 85% мас., что в некоторых случаях является допустимым. В этом случае целесообразно использовать схему разделения, состоящую из трех последовательно соединенных колонн.

Выделение нафталинового концентрата с высоким содержанием нафталина (более 90% мас.) может быть реализовано в системе, состоящей из четырех последовательно соединенных ректификационных колонн. При этом, потери нафталина в ходе процесса разделения при принятом расходе ТСП 3300 кг/ч и содержании нафталина в исходном сырье 474.21 кг/ч составят 9.513 кг/ч предложенная схема разделения позволит обеспечить отбор 97.99% мас. нафталина из ТСП.

Литература

1. Лебедева И.П., Лубинский М.И. Инновационные перспективы использования тяжелой смолы пиролиза // Успехи современного естествознания. — 2008. — №6. — С.79-80.
2. Просочкина Т.Р., Никитина А.П., Трапезникова Е.Ф. и др. Процесс пиролиза углеводородов. — Уфа: Изд-во УГНТУ, 2020. — 93 с.
3. Майер Э.А. Эффективная практика глубокой переработки газового сырья в химическую продукцию на предприятиях ОАО «СИБУР Холдинг» и используемые технологические процессы. — Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2014. — 476 с.
4. Китонов Г.А., Дошлов О.И. Экологические проблемы с использованием тяжелой смолы пиролиза на ОАО «Ангарский завод полимеров» // Новая наука: современное состояние и пути развития. — 2015. — №6-3. — С.172-174.
5. Садыгов Ф.М., Магеррамова З.Ю., Гаджиев Г.Н., Гейдарлы Н.И., Гасан-заде Г.Г., Мамедова И.Г., Садыгова Н.С. Сочетание технологического режима пиролиза и качественного состава тяжелой смолы // Азербайджанский химический журнал. — 2016. — № 4. — С.60-63.
6. Фрыдер И.В., Гринишин О.Б., Хлибишин Ю.Я. Использование тяжелой смолы пиролиза в производстве нефтяных битумов // Вестник Национального авиационного университета. — 2013. — №57. — С.135-138.
7. Мухамедзянова А.А., Мухамедзянов А.Т., Ги-маев Р.Н., Хайбуллин А.А. Получение анизотропных пеков из продуктов термообработки тяжелой смолы пиролиза углеводородного сырья // Журнал прикладной химии. — 2015. — Т.88, №8. — С.1203-1207.
8. Юсевич А.И., Трусков К.И., Осипенко Е.М., Куземкин Д.В. Оптимизация условий получения нефтеполимерной смолы из тяжелой смолы пиролиза завода «Полимир» ОАО «Нафтан» / Матер. конф. «Нефтехимия-2019». — Минск:

References

1. Lebedeva I.P., Lubinskiy M.I. *Innovatsionnye perspektivy ispol'zovaniya tyazheloy smoly piroliza* [An innovative perspective on the use of heavy steam cracking tar]. *Uspeski sovremennogo estestvoznaniya* [Advances in modern natural science], 2008, no.6, pp.79-80.
2. Prosochkina T.R., Nikitina A.P., Trapeznikova E.F. et al. *Protsess piroliza uglevodorodov* [Hydrocarbon pyrolysis process]. Ufa, USPTU Publ., 2020, 93 p.
3. Majer Je.A. *Effektivnaya praktika glubokoy pererabotki gazovogo syr'ya v khimicheskuyu produktsiyu na predpriyatiyakh ОАО «SIBUR Holding» i ispol'zuemye tekhnologicheskie protsessy* [Effective practice of deep processing of gas raw materials into chemical products at the enterprises of JSC SIBUR Holding and the technological processes used]. Tomsk, Tomsk State University Publ., 2014, 476 p.
4. Kitonov G.A., Doshlov O.I. *Ekologicheskie problemy s ispol'zovaniem tyazheloy smoly piroliza na ОАО «Angarskiy zavod polimerov»* [Environmental problems with the use of heavy steam cracking tar at JSC «Angarsk Polymer Plant»] *Novaya nauka: sovremennoe sostoyanie i puti razvitiya* [New science: current state and quality of development], 2015, no.6-3, pp.172-174.
5. Sadygov F.M., Magerramova Z.Ju., Gadzhiev G.N., Gejdarly N.I., Gasan-zade G.G., Mamedova I.G., Sadygova N.S. *Sochetanie tekhnologicheskogo rezhima piroliza i kachestvennogo sostava tyazheloy smoly* [Combination of technological mode of steam cracking and high-quality composition of heavy tar] *Azerbaydzhanskiy khimicheskiy zhurnal* [Azerbaijan Chemical Journal], 2016, no.4, pp.60-63.
6. Fryder I.V., Grinishin O.B., Hlibishin Yu.Ya. *Ispol'zovanie tyazheloy smoly piroliza v proizvodstve neftyanykh bitumov* [The use of heavy steam cracking tar in the production of petroleum bitumen]. *Vestnik Natsional'nogo*

Издательство Белорусского государственного технологического университета, 2019.— С.32-36.

9. Лебедева М.А., Машуков В.И., Головкин А.К. Анализ и переработка тяжелой смолы пиролиза // Химия в интересах устойчивого развития.— 2012.— Т.20, №5.— С.633-638.
10. Шведов А.П., Якубовский С.Ф., Шведов А. Состав углеводородного сырья и особенности технологического процесса получения пластифицирующих добавок в бетонные смеси // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия F. Строительство. Прикладные науки.— 2014.— №8.— С.72-79.
11. Дадаева Г.Ч. Проблема коксования тяжелой смолы пиролиза бензина в коксовом реакторе замедленного коксования // Science and world.— 2017.— №7.— С.38-39.
12. Патент РФ № 2639904. Способ получения изотропного кокса / Запорин В.П., Сухов С.В., Шайбаков Р.А., Ситдикова А.В. // Б.И.— 2017.— №36.
13. Патент РФ № 2557000. Способ получения нафталина / Нестеров О.Н., Гильманов Х.Х., Сахабутдинов А.Г., Шепелин В.А., Якупов А.А., Силитрина Н.А., Шарифуллин И.Г., Шатилов В.М., Пономарев С.И., Амирханов А.Т., Сабиров А.Р., Чураков Ю.Н. // Б.И.— 2015.— №20.
14. Булавка Ю.А., Якубовский С.Ф., Хохотов С.С., Ляхович В.А. Инновационный подход к переработке тяжелой смолы пиролиза углеводородного сырья / Матер. конф. «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России».— М.: Издательство РГУНГ им. И.М. Губкина, 2018.— С.23-26.
15. Ibragimov K.D., Ibragimova Z.M., Kasumova G.F., Kasumova K.M., Rustamov M.I., Dzhaifarova R.A., Aliyev B.M., Aliyeva N.M. Heavy pyrolysis resin — base raw material for preparation of naphthalene // Processes of petrochemistry and oil-refining.— 2016.— V.17, №1.— Pp.28-38.
16. Патент РФ № 2282609. Способ получения нафталина / Папиан Т.Г., Куцев Н.Ф. // Б.И.— 2006.— №24.
17. Стратиев Д.С., Шишкова В.К. Каталитический крекинг высокоароматических газойлей и пиролизной смолы // Нефтепереработка и нефтехимия.— 2010.— №1.— С.9-12.
18. Хромых П.Б., Бельков А.И. Повышение глубины переработки тяжелой смолы пиролиза в производстве этилена // Экология ЦЧО РФ.— 2012.— №2.— С.145-147.
19. Патент РФ № 2670449. Способ получения высокоплотного реактивного топлива (варианты) / Максимов А.Л., Самойлов В.О., Иванов С.В., Онищенко М.И., Петрухина Н.Н. // Б.И.— 2018.— №30.
20. Ахмедова Н.Ф., Мамедов С.Э. Комплексная переработка тяжелой смолы пиролиза // Advanced in current natural sciences.— 2011.— №7.— С.74-75.
21. Патент US №7815791. Process and apparatus for using steam cracked tar as steam cracker feed / Keusenkothen P.F. // 2009.
7. Mukhamedzyanova A.A., Mukhamedzyanov A.T., Gimaev R.N., Khaibullin A.A. [Preparation of plastic anisotropic pitches from products of heat treatment of heavy tar from pyrolysis of hydrocarbon raw materials]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015, vol.88, no.8, pp.1321-1325.
8. Yusevich A.I., Trusov K.I., Osipenok E.M., Kuzemkin D.V. *Optimizatsiya usloviy polucheniya neftepolimernoy smoly iz tyazheloy smoly piroliza zavoda «Polimir» OAO «Naftan»* [Optimization of the conditions for the production of petroleum resin from heavy steam cracking tar of the «Polymir» plant, «Naftan» OJSC]. Proc. conf. «Neftekhimiya-2019», 2019, Minsk, Belarusian State Technological University Publ., 2019, pp.32-36.
9. Lebedeva M.A., Mashukov V.I., Golovko A.K. *Analiz i pererabotka tyazheloy smoly piroliza* [Analysis and processing of heavy steam cracking tar]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya* [Chemistry for Sustainable Development], 2012, vol.20, no.5, pp.633-638.
10. Shvedov A.P., Yakubovskiy S.F., Shvedov A. *Sostav uglevodorodnogo syr'ya i osobennosti tehnologicheskogo protsessa polucheniya plastifitsiruyuschikh dobavok v betonnye smesi* [Composition of hydrocarbon raw materials and features of the technological process of obtaining plasticizing additives in concrete mixtures]. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya F. Stroitel'stvo. Prikladnye nauki* [Bulletin of Polotsk State University. Series F. Construction. Applied Sciences], 2014, no.8, pp.72-79.
11. Dadaeva G.Ch. *Problema koksovaniya tyazheloy smoly piroliza benzina v koksovom reaktore zamedlennogo koksovaniya* [The problem of coking steam cracking heavy tar of gasoline in a coke oven delayed coking]. *Science and world*, 2017, no.7, pp.38-39.
12. Zaporin V.P., Suhov S.V., Shaybakov R.A., Sitydikova A.V. *Sposob polucheniya izotropnogo koka* [Method for producing isotropic coke]. Patent RF, no.2639904, 2017.
13. Nesterov O.N., Gil'manov H.H., Sakhabutdinov A.G., Shepelin V.A., Yakupov A.A., Silitrina N.A., Sharifullin I.G., Shatilov V.M., Ponomarev S.I., Amirkhanov A.T., Sabirov A.R., Churakov Yu.N. *Sposob polucheniya naftalina* [Method of obtaining naphthalene]. Patent RF, no. 2557000, 2015.
14. Bulavka Yu.A., Yakubovskiy S.F., Khohotov S.S., Lyahovich V.A. *Innovatsionnyi podkhod k pererabotke tyazheloy smoly piroliza uglevodorodnogo syr'ya* [An innovative approach to the processing of heavy tar steam cracking of hydrocarbon raw materials]. Proc. conf. «Actual problems of the development of the oil and gas complex of Russia», Moscow, Russian State University of Oil and Gas named after I.M. Gubkin Publ., 2018, pp.23-26.
15. Ibragimov K.D., Ibragimova Z.M., Kasumova G.F., Kasumova K.M., Rustamov M.I., Dzhaifarova R.A., Aliyev B.M., Aliyeva N.M. [Heavy pyrolysis tar — base raw material for preparation of naphthalene]. *Processes of petrochemistry and oil-refining*, 2016, vol.17, no.1, pp.28-38.

22. Patent US №10570342. Deasphalting and hydroprocessing of steam cracker tar / Hanks P.I., Kovvali A.S., Ferrughelli D.T., Pyl S., Raman S. // 2017.
23. Ахметов А.Ф., Ахметов А.В., Шайжанов Н.С., Загидуллин Ш.Г. Гидропереработка остаточных фракций процесса пиролиза // Баш. хим. ж.— 2017.— Т.24, №2.— С.29-32.
24. Ибрагимов Х.Д., Исмаилов Э.Г., Мартынова Г.С., Бекташи Н.Р., Ибрагимова З.М., Рустамов М.И. Получение компонента реактивного топлива и ускорителя окисления гудрона каталитической переработкой тяжелой смолы пиролиза // Журнал прикладной химии.— 2010.— Т.83, №7.— С.1159-1163.
25. Лебедева М.А., Колесник В.Д., Машуков В.И., Егоров А.В. Хроматографическое определение химического состава тяжелых смол пиролиза // Известия Томского политехнического университета.— 2010.— Т.316, №3.— С.102-105.
26. Чуракова С.К. Варианты интенсификации работы действующего массообменного оборудования в процессах нефтегазопереработки и нефтехимии // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт.— 2013.— №5.— С.48-53.
16. Papijan T.G., Kushhev N.F. *Sposob polucheniya naftalina* [Method of obtaining naphthalene]. Patent RF, no.2282609, 2006.
17. Stratiev D.S., Shishkova V.K. *Kataliticheskiy kreking vysokoaromaticeskikh gazoyley i piroliznoy smoly* [Catalytic cracking of highly aromatic gas oils and steam cracking tar]. *Neftepererabotka i neftehimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2010, no.1, pp.9-12.
18. Hromykh P.B., Bel'kov A.I. *Povyshenie glubiny pererabotki tyazheloy smoly piroliza v proizvodstve etilena* [Increasing the depth of processing of heavy steam cracking tar in the production of ethylene]. *Ekologiya CChO RF* [Ecology of the Central Black Earth Region of the Russian Federation], 2012, no.2, pp.145-147.
19. Maksimov A.L., Samojlov V.O., Ivanov S.V., Onischenko M.I., Petruhina N.N. *Sposob polucheniya vysokoplotnogo reaktivnogo topliva (varianty)* [High-density jet fuel production method (options)]. Patent RF, no.2670449, 2018.
20. Akhmedova N.F., Mamedov S.E. *Kompleksnaya pererabotka tyazheloy smoly piroliza* [Complex processing of heavy steam cracking tar]. *Advanced in current natural sciences*, 2011, no.7, pp.74-75.
21. Keusenkothen P.F. [Process and apparatus for using steam cracked tar as steam cracker feed]. Patent US, no.7815791, 2009.
22. Hanks P.I., Kovvali A.S., Ferrughelli D.T., Pyl S., Raman S. [Deasphalting and hydroprocessing of steam cracker tar]. Patent US, no.10570342, 2017.
23. Akhmetov A.F., Akhmetov A.V., Shayzhanov N.S., Zagidullin Sh.G. *Gidropererabotka ostatocnykh fraktsiy protsessa piroliza* [Hydroprocessing of residual fractions of the steam cracking process]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2017, vol.24, no.2, pp.29-32.
24. Ibragimov K.D., Ismailov E.G., Martynova G.S., Bektashi N.R., Ibragimova Z.M., Rustamov M.I. [Synthesis of a component of the jet engine fuel and an accelerator of oil tar oxidation by catalytic processing of heavy pyrolysis tar]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2010, vol.83, no.7, pp.1265-1269.
25. Lebedeva M.A., Kolesnik V.D., Mashukov V.I., Egorov A.V. *Khromatograficheskoe opredelenie khimicheskogo sostava tyazhelykh smol piroliza* [Chromatographic determination of the chemical composition of heavy steam cracking tars]. *Izvestiya Tomskogo politehnicheskogo universiteta* [Bulletin of the Tomsk Polytechnic University], 2010, vol.316, no.3, pp.102-105.
26. Churakova S.K. *Varianty intensifikatsii raboty deistvuyushchego massoobmennogo oborudovaniya v processakh neftegazopererabotki i neftekhimii* [Variants of intensifying the operation of the existing mass transfer equipment in the processes of oil and gas processing and petrochemistry]. *Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tehnicheskie dostizheniya i peredovoy opyt* [Oil refining and petrochemistry. Scientific and technical achievements and best practices], 2013, no.5, pp.48-53.

М. С. Пиргулиева (к.х.н., доц.)¹, А. М. Гулиев (д.х.н., проф.)²

СИНТЕЗ ПОЛИАМИДОВ ИЗ ДИХЛОРАНГИДРИДОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ КАНИФОЛИ

¹ Сумгаитский Государственный Технический Колледж

AZ 5000, Республика Азербайджан, г. Сумгайит, пр. Гейдара Алиева, 37; e-mail: sdtk-1959@mail.ru

² Институт Полимерных Материалов НАН Азербайджана

AZ 5004, Республика Азербайджан, г. Сумгайит, ул. Самеда Вургуня, 124

M. S. Pirgulyeva¹, A. M. Guliyev²

SYNTHESIS OF POLYAMIDES FROM DICHLOROANHYDRIDES OF DICARBOXYLIC ACIDS OBTAINED ON THE BASIS OF ROSIN

¹ Sumgait State Technical College

37, Prospekt Geydara Aliyeva Str., AZ 5000, Sumgait, Azerbaijan Republic; e-mail: sdtk-1959@mail.ru

² Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences

124, Sameda Vurguna Str., AZ 5004, Sumgait, Azerbaijan Republic

Получены и охарактеризованы полиамиды в условиях реакции поликонденсации на границе двух несмешивающихся растворителей между дихлорангидридами, синтезированными из канифоли с различными диаминами. Изучена сравнительная реакционная способность COCl-групп, расположенных в различных положениях молекулы канифоли по отношению к различным аминам. Установлено, что при низких температурах (–2)–(–4) °C реакция ацилирования протекает с одной COCl-группой, в то время как повышение температуры до 85 °C приводит к образованию полимеров с повышенными физико-механическими показателями. Для полученных полиамидов определены некоторые физико-химические и физико-механические показатели.

Ключевые слова: аддукт; диамины; дихлорангидрид дикислоты; канифоль; полиамид; поликонденсация; реакционная способность.

There have been obtained and characterized the polyamides under the conditions of polycondensation reaction at the boundary of two immiscible solvents between dichloroanhydrides, synthesized from rosin with various diamines. The comparative reactivity of COCl-groups located in various positions of the rosin molecule in relation to various amines has been studied. It has been established that in a case of use of low temperatures (–2)–(–4) °C, the acylation reaction proceeds with one COCl-group, while the temperature rise to 85 °C leads to the formation of polymers with higher physical-mechanical indices. Some physical-chemical and physical-mechanical indices have been determined for the obtained polyamides.

Key words: adduct; diacid dichloroanhydride; diamines polyamide; polycondensation; reactivity; rosin.

В последние годы повысился интерес к высокостойким полимерам, и в этом отношении одним из перспективных классов полимеров могут являться полиамиды. Полиамиды обычно получают поликонденсацией из диаминов и дихлорангидридов дикарбонновых кислот в растворе или на границе двух несмешивающихся растворителей, т.е. на разделе двух фаз¹.

Наряду с улучшенными свойствами, полиаидам присущ ряд недостатков, основным из которых является высокое водопоглощение и связанные с этим значительные ухудшения физико-механических свойств изделий, изготовленных на их основе. Водопоглощение образца после 24 ч кипячения составляет для различных полиамидов от 0.5 до 9.0 %².

Дата поступления 29.06.21

Полиамиды применяются, в основном, в производстве слоистых пластиков, волокон, бумаги, электроизоляционных материалов и т.д.³.

Эксплуатационные свойства полиамидов зависят, главным образом, от природы углеводородного фрагмента, входящего в основную цепь полимера. По ряду показателей, в частности, термической стабильности, механической прочности, по электрическим и другим характеристикам, полиамиды ароматического ряда занимают ведущее место среди производимых промышленных полимеров⁴. Малая токсичность этих полимеров позволяет из них изготавливать изделия, используемые в быту (например, телефонные аппараты, корпуса различной оргтехники, посуду, упаковочные изделия и т.д.).

Получение этих полимеров можно осуществить в различных условиях: наиболее приемлемым способом получения полиамидов является проведение реакций в межфазных условиях. Такая полимеризация, как правило, протекает на границе раздела фаз двух несмешивающихся растворителей. Этот процесс является гетерогенным и необратимым. Скорость данной реакции, как правило, лимитируется скоростью диффузии реагентов к поверхности раздела фаз. При проведении реакции мгновенно образующийся полимер удаляется из реакционной зоны. Поликонденсацию проводят до исчезновения мономеров. С целью увеличения ММ образующихся полимеров, а также эффективного распределения реагентов по объему процесс проводят при интенсивном перемешивании.

Для межфазной поликонденсации используют мономеры с высокой реакционной способностью, например, в виде дихлорангидридов дикарбоновых кислот. Это позволяет проводить реакцию при низких температурах и с малой продолжительностью реакции (для исключения образования побочных продуктов).

С учетом этого, мы провели реакцию синтезированных дихлорангидридов с диаминами в межфазных условиях. В качестве дихлоран-

гидридов были взяты следующие соединения: аддукт канифоли с акриловой кислотой (соед. **1**), аддукт ангидридсодержащей канифоли с аминокислотой (соед. **2**) и аддукт канифоли с этандитиолом (соед. **3**) (схема 1)⁵.

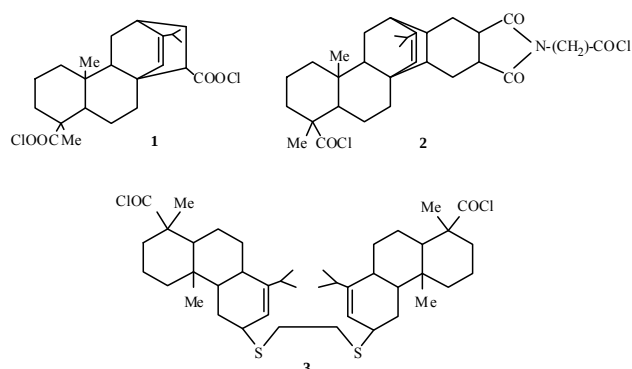


Схема 1

Дихлорангидриды дикарбоновых кислот, синтез которых был осуществлен нами по методике⁴, имели приведенные ниже показатели (табл. 1). Состав полученных полиамидов определяли данными элементного анализа, а структуру их звеньев установили сопоставлением ИК- и ПМР-спектров исходных дихлорангидридов и полученных из них полимеров.

Для установления строения полимеров, полученных из соединений **1-3** и диаминов, вначале предстояло исследовать относительную реакционную способность хлорангидридных групп в реакциях с аминами различного строения и различной основности. Можно было допустить, что в результате реакции этих соединений с диамином низкой степени основности, например, анилином (при использовании соотношения анилин : соединение-1, равного 1 : 1), при низких температурах в первую очередь будет реагировать COCl -группа, находящаяся в относительно свободном положении (другая COCl -группа, находящаяся в канифольном ядре, находится в стерически относительно затрудненном положении). При использовании исходных компонентов в соотношении анилин : соединение-1, равном 2 : 1 и

Таблица 1

Некоторые характеристики дихлорангидридов, полученных из соответствующих дикислот

Шифр соед.	Брутто- формула	ММ	Цвет	Выход, %	$T_{пл},$ °C	Элементный анализ (содержание, %)		
						N найден.(вычис.)	S найден.(вычис.)	Cl найден.(вычис.)
1	$\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{Cl}_2$	443	Коричн.	82	146	—	—	16.12 (16.03)
2	$\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{NO}_4\text{Cl}_2$	547	Коричн.	92	153	2.41 (2.56)	—	12.86 (12.98)
3	$\text{C}_{42}\text{H}_{64}\text{O}_2\text{S}_2\text{Cl}_2$	735	Желт.	93	—	—	8.65 (8.71)	9.48 (9.66)

температуре 85 °С происходит одинаковое замещение хлорангидридных групп (схема 2).

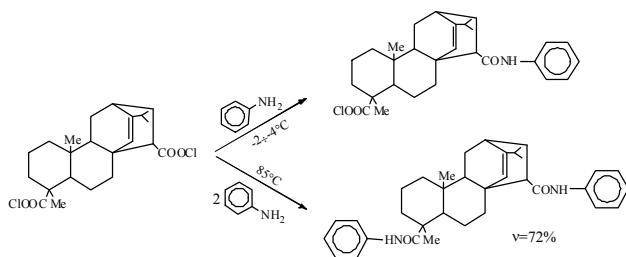


Схема 2

Другими словами, при изменении соотношения исходных компонентов анилин : соединение-1 до 2:1 и повышении температуры до 85 °С происходит ацилирование обеих COCl-групп и повышается выход продуктов реакции.

Эксперименты проводили при различных температурах и соотношении исходных компонентов. В результате были получены полиамиды различной структуры. Было установлено, что реакция ацилирования протекает при низкой температуре (–2)–(–4) °С. При этой температуре группа COCl гладко реагирует с аминной группой. Повышение температуры до 85 °С приводит к ускорению процесса. Изменение соотношения исходных компонентов в ряде случаев приводит к образованию трудно-разделяемой смеси веществ.

Наши эксперименты показали, что в случае реакции хлорангидридов со слабоосновными аминами типа анилина амидные связи образуются независимо от того, в каких условиях проведены реакции (температура, соотношение исходных компонентов). При проведении реакции с гексаметилендиамином при низких температурах мы не смогли получить индивидуальные вещества.

Таким образом, в случае получения полиамидов из соответствующих дихлорангидридов и диаминных низкой степени основности можно говорить о расположении отдельных фрагментов в цепи макромолекул полиамида.

Аналогичное можно наблюдать при осуществлении реакции получения полимеров из других синтезированных дихлорангидридов и диаминных, имеющих высокую степень основности. Разница может быть выявлена только в порядке реакции и в выходах целевых продуктов, а также в продолжительности проведения поликонденсации.

Состав и структура полученных полиамидов, как уже было отмечено выше, установлены результатами элементного анализа и дан-

ными ИК и ПМР спектроскопии. В ИК-спектрах всех синтезированных модельных соединений содержатся полосы поглощения, характерные для амидной связи и карбонильной группы при 3300–3400 см^{–1} и 1650–1655 см^{–1}, соответственно. Полосы поглощения при 1750–1780 см^{–1}, характерные для карбонильной группы, в хлорангидриде отсутствуют⁶. В ИК-спектрах полученных полиамидов имеются также характеристические полосы поглощения при 1550–1560 см^{–1} и 1645–1655 см^{–1} (карбоксильная группа), широкая полоса поглощения при 3300–3500 см^{–1} (колебания NH группы) и 1610–1620 см^{–1} (олефиновая связь). В ИК-спектрах полученных полимеров наблюдаются полосы поглощения для соответствующих функциональных групп⁷.

Двойная связь в спектре полимеров характеризуется полосой поглощения при 1610–1620 см^{–1}.

Таким образом, получение полиамидов (Р-1 – Р-3) на базе синтезированных дихлорангидридов и гексаметилендиамина в условиях межфазной поликонденсации протекает по схеме 3.

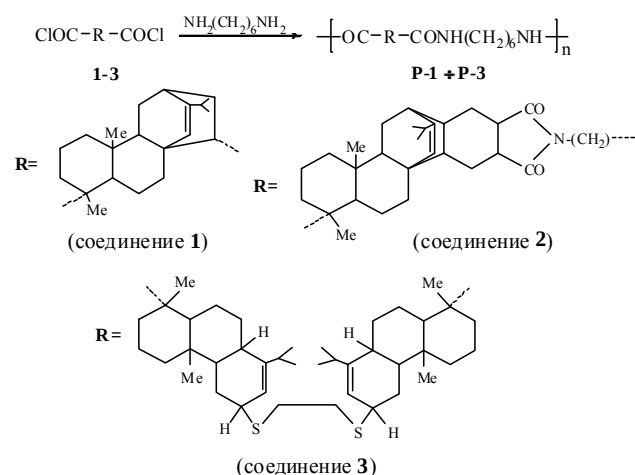


Схема 3

Выявлен ряд факторов, влияющих на выходы целевых продуктов.

Установлено, что основные свойства полученных полиамидов зависят, главным образом, от температуры поликонденсации, природы растворителя и акцептора хлористого водорода. При сравнительно низких температурах полученные полиамиды имеют низкие ММ, в то же время повышение температуры до 85 °С приводит к увеличению ММ полученных полимеров.

Учитывая это обстоятельство, последующие эксперименты мы проводили при 85 °С. В качестве акцептора кислоты (HCl) использовали Ca(OH)₂, NaOH, КОН и Na₂CO₃. Было

показано, что лучшим акцептором является $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а растворителем — *n*-ксилол.

Выявлено, что добавление в систему полимеризации эмульгатора - сульфанола (натриевой соли алкиларилсульфокислоты) и хлористого натрия значительно повышает значение характеристической вязкости η и, соответственно, ММ полученного полиамида. Найдено, что при использовании 1%-го водного раствора эмульгатора и 12.5%-го раствора хлорида натрия полученный полимер имел характеристическую вязкость $\eta=0.7$ дл/г, определенную при 30 °С. В отсутствие эмульгатора значение вязкости полимера составляло $\eta=0.54$ дл/г, а без соли и эмульгатора — $\eta=0.38$ дл/г. В качестве растворителей были использованы: толуол, *n*-ксилол, дихлорэтан и хлорбензол. Лучшими растворителями оказались *n*-ксилол и дихлорэтан (характеристическая вязкость, найденная при 30 °С в *m*-крезоле, соответствовала $\eta=0.87$ дл/г) (табл.2).

Следует подчеркнуть, что в случае проведения межфазной поликонденсации имеет место частичный гидролиз концевых хлорангидридных групп, что сильно влияет на значение вязкости полученного полимера.

Таблица 2

Условия синтеза и свойства полиамидов, полученных из дихлорангидридов и диаминов (акцептор HCl – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, растворитель – *n*-ксилол)

ДХА	Диамины	$[\eta]$	$T_{пл.}$	$T, ^\circ\text{C}$
1	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	0.88	236	90
1	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	0.87	275	80
1	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_2$	0.40	276	100
2	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	0.46	–	90
3	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	0.40	276	90
1	$\text{NH}_2-\text{Ar}-\text{NH}_2$	–	280	75
2	$\text{NH}_2-\text{Ar}-\text{NH}_2$	0.33	238	80
3	$\text{NH}_2-\text{Ar}-\text{NH}_2$	0.30	232	90
1	$\text{NH}_2-\text{ArCH}_2\text{Ar}-\text{NH}_2$	0.20	252	100
2	$\text{NH}_2-\text{ArCH}_2\text{Ar}-\text{NH}_2$	0.38	255	90
3	$\text{NH}_2-\text{ArCH}_2\text{Ar}-\text{NH}_2$	0.42	262	80

Таким образом, на основе реакции поликонденсации дихлорангидридов (соед. **1-3**) с диаминами различной степени основности, синтезированы и охарактеризованы полиамиды. Изучена реакционная способность хлорангидридных групп, находящихся в различных положениях синтезированных соединений по отношению к диаминам. Проведена модельная реакция по присоединению монофункциональных аминов.

Полученные полиамиды хорошо растворяются в сильнополярных растворителях, каковыми являются циклогексанон, ТГФ, ДМСО, *m*-крезол, ДМФ и т.д. Однако они не раство-

ряются в алифатических спиртах и насыщенных углеводородах.

Рентгеноструктурный анализ показал, что полученные полиамиды являются слабокристаллическими полимерами, что, возможно, связано с тем, что они образуют водородные связи.

Термическое поведение этих полимеров изучено методом ДТА и ТГА в изотермических условиях в атмосфере воздуха. Найдено, что температура стеклования $T_{ст}$ для полиамидов составляет 225 °С. Высокое значение $T_{ст}$ для полиамидов связано с наличием в макромолекулах полиамидов водородных связей, которые делают их псевдосшитыми. В интервале температур 240–260 °С потери массы не наблюдаются. Терморазложение начинается при температуре выше 250 °С. При температуре 300 °С в изотермических условиях потери массы составляют 10–12 %.

Экспериментальная часть

Синтез дихлорангидридов из дикислот.

Получение дихлорангидридов дикислот (соединений **1-3**) проводили путем растворения исходной дикислоты в избытке хлористого тионила, а затем кипячением в течение 10 ч в присутствии нескольких капель ДМФ. Избыток хлористого тионила удаляли азеотропной перегонкой с бензолом. Влажный продукт кристаллизовали из хлороформа (некоторые показатели дихлорангидридов дикислот представлены в табл. 1).

Получение полиамидов методом поликонденсации на границе раздела фаз ⁸. В смеситель емкостью 1 л помещали 0.02 моля гексаметилендиамина и 0.04 моля едкого натрия в 330 мл воды. Мешалку включали на большую скорость и в реакционную смесь с интервалом в 15 с добавляли 0.02 моля соответствующего дихлорангида в 250 мл растворителя. Смесь перемешивали еще 2 мин полученный полимер отсасывали через стеклянный фильтр. Затем полимер отмывали водой от щелочи и соли. Полученный полимер высушивали на воздухе при 100 °С. Выход полимера более 85%.

ИК-спектры синтезированных мономеров и полученных из них полимеров снимали на приборах UR-20 и «Specord» М 80 в области призм KBr, NaCl, LiF в виде тонких пленок.

ПМР-спектры снимали на спектрометре BS-487B (80МГц) фирмы «Tesla» в различных растворителях, внутренний стандарт — гексаметилдисилоксан. Химические сдвиги сигналов приведены в шкале δ , м.д.

В качестве растворителей были использованы *m*-крезол, *n*-ксилол, дихлорэтан и хлорбензол. Характеристическую вязкость определяли при 30 °С в *m*-крезоле. Температуру плавления определяли на горячей металлической поверхности.

Термические свойства полученных полиамидов изучали методом ТГА и ДТА на дериватографе марки «Паулик, Паулик, Эрдей» в атмосфере воздуха при скорости нагрева 5 °С/мин в интервале температур 20–500 °С. Изотермический анализ проводили в специально разработанной печи с циркуляцией воздуха в различных температурных интервалах.

Литература

1. Соколов Л.Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации.— М.: Химия, 1979.— 264 с.
2. Das S., Maiti S. Synthesis and properties of new polyesterimide from forest products // *J. macromol. Sci.*— 1982.— V.17-A, №8.— Pp.1172-1192.
3. Применение и методы синтеза малеимидов. Сер. «Вспомогательные вещества для полимерных материалов». Обз. информ.— М.: НИИТЭ-ХИМПолимер, 1975.— 35 с.
4. Ли Г., Стоффи Д., Невил К. Новые линейные полимеры.— М.: Химия, 1972.— 280 с.
5. European patent №0028327A1. Process for the preparation of carboxylic acid halides // *Rauchschalbe G.D., Heydkamp W.D., Mannes K.D., Mayer D.D.* // 1980.
6. Roy S.S., Kundu A.K., Maiti S. Polymers from renewable resources. 12. Structure property relation in polyamideimides from rosin // *Appl. Polym. Sci.*— 1988.— V.36, №6.— Pp.1283-1293.
7. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров.— М.: Мир, 1966.— 355 с.
8. Макромолекулярные синтезы.— М.: Мир, 1966.— Вып.1.— С.21-24.

References

1. Sokolov L.B. *Osnovy sinteza polimerov metodom polikondensatsii* [Fundamentals of the synthesis of polymers by polycondensation], Moscow, Khimiya Publ., 1979, 264 p.
2. Das S., Maiti S. [Synthesis and properties of new polyesterimide from forest products]. *J. macromol. Sci.*, 1982, vol.17-A, no.8, pp.1172-1192.
3. *Primeneniye i metody sinteza maleimidov. Ser. «Vspomogatel'nyye veshchestva dlya polimernykh materialov». Obz. inform* [Application and methods of synthesis of maleimides. Ser. «Excipients for polymeric materials». Review inform]. Moscow, NIITEKHIMPolimer Publ., 1975, 35 p.
4. Li G., Stoffi D., Nevil K. *Novyye lineynyye polimery* [New linear polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 1972, 280 p.
5. Rauchschalbe G.D., Heydkamp W.D., Mannes K.D., Mayer D.D. [Process for the preparation of carboxylic acid halides]. European patent №0028327A1, 1980.
6. Roy S.S., Kundu A.K., Maiti S. [Polymers from renewable resources. 12. Structure property relation in polyamideimides from rosin]. *Appl. Polym. Sci.*, 1988, vol.36, no.6, pp.1283-1293.
7. Zbinden R. *Infrakrasnaya spektroskopiya vysokopolimerov* [Infrared spectroscopy of high polymers]. Moscow, Mir Publ., 1966, 355 p.
8. *Makromolekulyarnyye sintezy* [Macromolecular syntheses]. Moscow, Mir Publ., 1966, is.1C, pp.21-24.

М. А. Засовская (к.х.н., доц.), Л. В. Яшин (студ.), М. В. Галдина (студ.)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ С ПАРАМИ ВОДЫ НА НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

Ухтинский государственный технический университет, кафедра химии и физики
169300, г. Ухта, ул. Первомайская, 13; e-mail: aspect51@yandex.ru

M. A. Zasovskaya, L. V. Yashin, M. V. Galdina

THERMODYNAMIC PARAMETERS OF THE PROCESSES OF INTERACTION OF GAS EMISSIONS WITH WATER VAPOR IN OIL FIELDS

Ukhta State Technical University

13, Pervomayskaya Str., 169300 Ukhta, Russia; e-mail: aspect51@yandex.ru

Представлены результаты процесса моделирования взаимодействия химических оксидов азота (NO , NO_2 , N_2O_2 , N_2O_4), оксида серы (SO_2) и формальдегида (CH_2O) с комплексами и кластерами воды в атмосфере. Путем обработки результатов термодинамических параметров дана оценка вероятности реакций при попадании этих газов в атмосферу. Возможность протекания вышеописанных процессов рассмотрена в условиях, приближенных к условиям нефтяных месторождений. Термодинамические параметры получены с помощью квантово-химического метода DFT, B3LYP/6-311++G(2d,2p). Найденны структуры всех комплексов продуктов реакции при сжигании и утечке перечисленных выше компонентов с водой и ее кластерами. Было установлено что реакции, проходящие с образованием кластеров $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{NO}(\text{H}_2\text{O})_n$, являются термодинамически выгодными и с очень большой вероятностью механизмы реакций горения будут протекать через образование этих веществ. Термодинамическая вероятность образования комплексов и кластеров не зависит от рассматриваемых температур.

Ключевые слова: кластеры воды; оксиды азота; формальдегид; DFT.

В настоящее время одним из источников выбросов оксидов азота, углерода, серы, углекислого газа и различных углеводородных газов являются производства по подготовке и переработке продукции добывающих скважин. Эти вещества оказывают значительный вред как на воздух (образование нежелательных соединений), почву (выгорание органического

The results of the process of modeling the interaction of chemical nitrogen oxides (NO , NO_2 , N_2O_2 , N_2O_4), sulfur oxide (SO_2) and formaldehyde (CH_2O) with complexes and clusters of water in the atmosphere are presented. By processing the results of thermodynamic parameters, an assessment of the probability of reactions when these gases enter the atmosphere is given. The possibility of the above-described processes is considered in conditions close to those of oil fields. Thermodynamic parameters were obtained using the DFT quantum chemical method, B3LYP/6-311++G(2d, 2p). The structures of all complexes of reaction products during combustion and leakage of the above components with water and its clusters have been found. It was found that the reactions that take place with the formation of clusters $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{NO}(\text{H}_2\text{O})_n$ are thermodynamically favorable and with a very high probability the mechanisms of combustion reactions will proceed through the formation of these substances. The thermodynamic probability of the formation of complexes and clusters does not depend on the temperatures under consideration.

Key words: water clusters; nitrogen oxides; formaldehyde; DFT.

вещества в радиусе 20–200 м и накопление токсичных веществ в почвах) и воду («закупоривание» воды, изменение состава воды и донных отложений).

В данной работе рассмотрены оксиды азота (NO , NO_2), оксид серы (SO_2) и формальдегид (CH_2O), так как эти вещества имеют максимальные концентрации в воздухе на месторождениях Новосибирской области ¹, Пермского края ² и Лунском месторождении ³.

Дата поступления 18.06.21

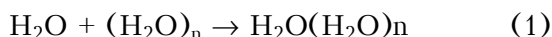
На всем протяжении строительства скважин происходит загрязнение атмосферы. На Лунском нефтегазоконденсатном месторождении оксиды азота, диоксид серы, формальдегид в атмосферу поступают при работе двигателей судов снабжения, при работе двигателей вертолета при взлетно-посадочных операциях.

В представленной статье ставятся два предположения. Первое — выбрасываемые в атмосферу газы будут вступать в реакции с газообразной водой. И второе — реакции могут протекать при взаимодействии с n -ым количеством молекул воды в виде кластеров и комплексов $(\text{H}_2\text{O})_n$ ^{4–9}.

Исходя из вышеизложенного, целью настоящей работы является исследование возможности протекания реакций выбрасываемых загрязняющих веществ с парами воды в атмосфере с образованием комплексов и кластеров, определение термодинамических параметров этих реакций и оптимизация структуры полученных соединений.

Обсуждение результатов

Кластеры воды образуются по схемам:



Термодинамические параметры образования продуктов реакций 1 и 2 были рассчитаны в работах^{10–13}. Расчет проводился с помощью методов B3LYP/6-311++G(2d,2p), MP2/aug-ss-pVTZ и G4¹⁴. Результаты этой работы показывают, что все реакции образования комплексов и кластеров характеризуются положительными значениями энергий Гиббса и отрицательными значениями образования из мономеров. Также было отмечено, что вторая схема реакций отличается меньшими значениями термодинамического потенциала, чем первая реакция, что говорит о большей вероятности образования кластеров по второй схеме.

Для оптимизации молекулярной геометрии всех продуктов реакций, описанных выше, применялся метод функционала плотности (B3LYP/6-311++G(2d,2p)), а расчеты проводились в программе Gaussian03¹⁵.

Термодинамические данные и другие результаты, полученные после расчета, анализировались с помощью программы Moltran¹⁶.

Эти процессы можно описать следующими схемами:



где $\text{M} = \text{N}_2\text{O}_2, \text{N}_2\text{O}_4, \text{NO}, \text{NO}_2, \text{SO}_2$ и CH_2O ; $n = 1–3$

Оксиды азота (NO, NO_2) имеют неспаренный электрон, поэтому в свободном состоянии они находятся в виде димеров. Нами были рассмотрены реакции как в виде димеров, так и в виде устойчивого свободного радикала. К молекуле NO происходит присоединение по неспаренному электрону, не к NO , а к димеру ONNO , поэтому уменьшается скорость присоединения с повышением температуры — димер разваливается на половинки. И теперь уже у кислорода появился неспаренный электрон — молекула оксида азота (IV) тоже свободный радикал¹⁷.

Реакции взаимодействий оксидов азота с водой, а также с ее комплексами и кластерами представлены в табл. 1.

Таблица 1

Изменение энергии образования $\Delta_f E$, энергий Гиббса $\Delta_f G$, энтропии $\Delta_f S$ и энтальпии $\Delta_f H$ (кДж/моль) реакций с $\text{N}_2\text{O}_2, \text{N}_2\text{O}_4, \text{NO}, \text{NO}_2$, рассчитанных методами B3LYP/6-311++G(2d,2p)

Реакция	B3LYP/6-311++G(2d,2p)			
	$\Delta_f E$	$\Delta_f H$	$\Delta_f G$	$\Delta_f S$
$\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-83.4	-83.5	-51.8	-0.10
$\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	-568.5	-571.3	-503.4	-0.21
$\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$	-620.6	-625.0	-521.3	-0.32
$\text{NO}_2 + (\text{H}_2\text{O})_2 \rightarrow \text{NO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	-556.8	-557.5	-504.9	-0.17
$\text{NO}_2 + (\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{NO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$	-579.8	-576.4	-542.5	-0.11
$\text{NO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-89.4	-94.0	-51.5	-0.13
$\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	-162.2	-170.5	-91.8	-0.25
$\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$	-216.6	-228.1	-104.3	-0.39
$\text{NO} + (\text{H}_2\text{O})_2 \rightarrow \text{NO} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	-150.5	-156.7	-103.8	-0.17
$\text{NO} + (\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{NO} \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$	-175.8	-179.4	-125.5	-0.17
$\text{N}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	269.2	268.5	296.1	-0.08
$\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	160.8	157.5	211.6	-0.16
$\text{N}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$	130.2	123.3	216.9	-0.29
$\text{N}_2\text{O}_2 + (\text{H}_2\text{O})_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	172.5	171.3	199.5	-0.09
$\text{N}_2\text{O}_2 + (\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$	170.9	171.9	195.8	-0.07
$\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-10.3	-9.0	23.8	-0.10
$\text{N}_2\text{O}_4 + (\text{H}_2\text{O})_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	-17.0	-30.7	42.3	-0.23
$\text{N}_2\text{O}_4 + (\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$	-28.7	-16.9	30.2	-0.15
$\text{N}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$	-55.0	-59.9	52.7	-0.35
$\text{N}_2\text{O}_4 + (\text{H}_2\text{O})_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	-14.2	-11.2	31.6	-0.14

Образование кластеров $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_n, \text{N}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ характеризуется отрицательными значениями энергии Гиббса, т.е. являются весьма выгодными процессами с точки зрения термодинамики. Значения энергий достигают очень высоких отрицательных значений — до минус 542.47 кДж/моль для кластеров $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$. Также можно отметить, что с увеличением количества молекул воды в кластере, тем меньшие значения принимают термодина-

мические параметры: энергия образования молекул, энергия Гиббса, энтропия и энтальпия. Тенденция уменьшения энергии с увеличением размера кластера для них также сохраняется. Уменьшение данных энергетических показателей реакций говорит об увеличении вероятности их протекания и увеличении влияния температурного фактора на энергию Гиббса.

Для всех реакций, кроме взаимодействия оксида азота (N_2O_2) с водой и ее кластерами, наблюдаются отрицательные значения энергии образования молекул, что говорит о том, что реакции эндотермические.

Энтропия всех процессов отрицательна. Также отрицательный знак имеют некоторые значения энтальпии, кроме описанных выше реакций с оксидом азота (N_2O_2) и (N_2O_4).

Энергии Гиббса для реакций с оксидом азота (II) и оксидом азота (IV) имеют отрицательные значения, что говорит о том, что реакции протекают в нормальных условиях, чего нельзя сказать о прочих, где термодинамический потенциал положителен.

Изменение термодинамических параметров для реакций с формальдегидом и оксидом серы представлены в табл. 2. Параметры также рассчитаны при нормальных условиях.

Таблица 2

Изменение энергии образования $\Delta_f E$, энергий Гиббса $\Delta_f G$, энтропии $\Delta_f S$ и энтальпии $\Delta_f H$ (кДж/моль) реакций с CH_2O и SO_2 с H_2O , рассчитанных методами B3LYP/6-311++G(2d,2p)

Реакция	B3LYP/6-311++G(2d,2p)			
	$\Delta_f E$	$\Delta_f H$	$\Delta_f G$	$\Delta_f S$
$HCON+H_2O \rightarrow HCON \cdot H_2O$	-11.4	-12.3	14.8	-0.08
$HCON+2H_2O \rightarrow HCON \cdot (H_2O)_2$	-34.8	-39.3	31.2	-0.66
$HCON+(H_2O)_2 \rightarrow HCON \cdot (H_2O)_2$	-23.1	-25.5	19.1	-0.58
$HCON+3H_2O \rightarrow HCON \cdot (H_2O)_3$	-61.7	-68.5	40.8	-0.34
$HCON+(H_2O)_3 \rightarrow HCON \cdot (H_2O)_3$	-20.9	-19.9	19.6	-0.12
$SO_2+H_2O \rightarrow SO_2 \cdot H_2O$	418.1	417.2	453.5	-0.11
$SO_2+2H_2O \rightarrow SO_2 \cdot (H_2O)_2$	394.9	390.2	465.3	-0.24
$SO_2+(H_2O)_2 \rightarrow SO_2 \cdot (H_2O)_2$	406.6	403.9	453.3	-0.16
$SO_2+3H_2O \rightarrow SO_2 \cdot (H_2O)_3$	364.6	356.9	471.7	-0.36
$SO_2+(H_2O)_3 \rightarrow SO_2 \cdot (H_2O)_3$	405.4	405.6	450.5	-0.14

Для определения вероятности протекания реакций в условиях, наблюдаемых на месторождениях, были рассчитаны энергии Гиббса в трех температурных точках: $T = -30^\circ C$, $0^\circ C$ и $30^\circ C$ (табл. 3). Для всех реакций увеличение энергии Гиббса с повышением температуры, как и в случае реакций с попутными нефтяными газами¹⁸, не наблюдается. Значения энергии Гиббса при различных температурах существенно не изменяются.

Таблица 3

Значения энергий Гиббса для реакций образования нейтральных кластеров воды $NO_2(H_2O)_n$, $NO(H_2O)_n$, $N_2O_2(H_2O)_n$, $N_2O_4(H_2O)_n$, $HCON(H_2O)_n$, $SO_2(H_2O)_n$

Реакция	-30 °C	0 °C	+30 °C
$NO_2+H_2O \rightarrow NO_2 \cdot H_2O$	-57.2	-54.2	-51.3
$NO_2+2H_2O \rightarrow NO_2 \cdot (H_2O)_2$	-514.9	-508.6	-502.3
$NO_2+(H_2O)_2 \rightarrow NO_2 \cdot (H_2O)_2$	-514.2	-509.2	-504.1
$NO_2+3H_2O \rightarrow NO_2 \cdot (H_2O)_3$	-539.1	-529.4	-519.7
$NO_2+(H_2O)_3 \rightarrow NO_2 \cdot (H_2O)_3$	-548.3	-545.1	-541.9
$NO+H_2O \rightarrow NO \cdot H_2O$	-58.9	-54.9	-50.9
$NO+2H_2O \rightarrow NO \cdot (H_2O)_2$	-105.4	-97.9	-90.6
$NO+(H_2O)_2 \rightarrow NO \cdot (H_2O)_2$	-113.1	-108.1	-102.9
$NO+3H_2O \rightarrow NO \cdot (H_2O)_3$	-125.8	-114.1	-102.4
$NO+(H_2O)_3 \rightarrow NO \cdot (H_2O)_3$	-134.9	-129.8	-124.6
$N_2O_2+H_2O \rightarrow N_2O_2 \cdot H_2O$	291.4	293.9	296.5
$N_2O_2+2H_2O \rightarrow N_2O_2 \cdot (H_2O)_2$	202.5	207.4	212.4
$N_2O_2+(H_2O)_2 \rightarrow N_2O_2 \cdot (H_2O)_2$	194.8	197.4	199.9
$N_2O_2+3H_2O \rightarrow N_2O_2 \cdot (H_2O)_3$	201.0	209.7	218.4
$N_2O_2+(H_2O)_3 \rightarrow N_2O_2 \cdot (H_2O)_3$	191.8	193.9	196.1
$N_2O_4+H_2O \rightarrow N_2O_4 \cdot H_2O$	18.2	21.3	24.3
$N_2O_4+2H_2O \rightarrow N_2O_4 \cdot (H_2O)_2$	29.7	36.6	43.4
$N_2O_4+(H_2O)_2 \rightarrow N_2O_4 \cdot (H_2O)_2$	21.9	26.5	30.9
$N_2O_4+3H_2O \rightarrow N_2O_4 \cdot (H_2O)_3$	33.3	43.9	54.5
$N_2O_4+(H_2O)_3 \rightarrow N_2O_4 \cdot (H_2O)_3$	24.2	28.2	32.3
$HCON+H_2O \rightarrow HCON \cdot H_2O$	10.3	12.7	15.2
$HCON+2H_2O \rightarrow HCON \cdot (H_2O)_2$	-4.9	14.7	34.5
$HCON+(H_2O)_2 \rightarrow HCON \cdot (H_2O)_2$	-12.7	4.7	22.0
$HCON+3H_2O \rightarrow HCON \cdot (H_2O)_3$	21.9	32.2	42.5
$HCON+(H_2O)_3 \rightarrow HCON \cdot (H_2O)_3$	12.8	16.5	20.2
$SO_2+H_2O \rightarrow SO_2 \cdot H_2O$	447.2	450.6	454.0
$SO_2+2H_2O \rightarrow SO_2 \cdot (H_2O)_2$	452.4	459.4	466.5
$SO_2+(H_2O)_2 \rightarrow SO_2 \cdot (H_2O)_2$	444.7	449.4	454.1
$SO_2+3H_2O \rightarrow SO_2 \cdot (H_2O)_3$	451.9	462.7	473.5
$SO_2+(H_2O)_3 \rightarrow SO_2 \cdot (H_2O)_3$	442.7	446.9	451.2

Структуры комплексов $CH_2O(H_2O)_3$, $SO_2(H_2O)_3$, $NO_2(H_2O)_3$ и $NO(H_2O)_3$, оптимизированных на уровне B3LYP/6-311++G(2d,2p), представлены на рис. 1.

Из рис.1 видно, что молекулы CH_2O , SO_2 и NO с кластерами воды образуют циклические структуры, что находится в соответствии со многими кластерами воды и различными исследуемыми веществами^{11,12}. Комплекс $NO_2(H_2O)_3$, имеющий разветвленную структуру, схож с комплексами воды, имеющими ациклическую структуру^{11,12}, т.е. можно утверждать, что комплексы и кластеры воды с разнообразными веществами принимают структуры чистых комплексов воды как циклического, так и разветвленного строения.

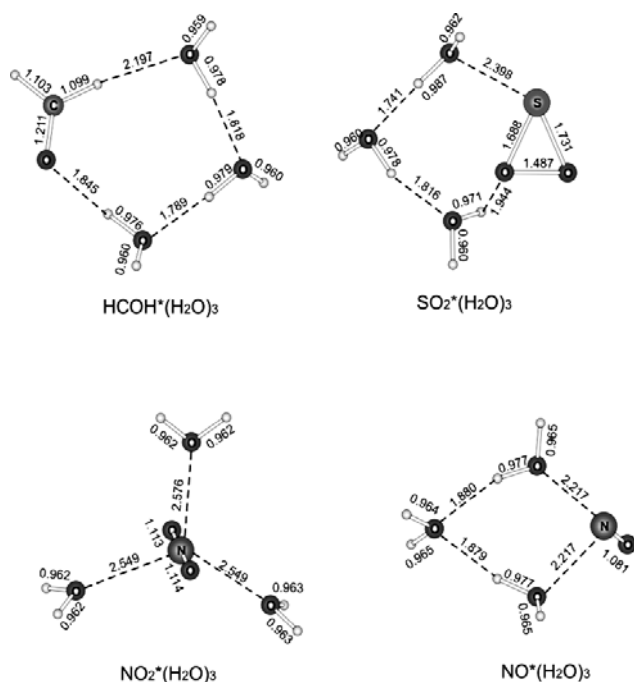


Рис. 1 Структуры комплексов $\text{CH}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{SO}_2(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_3$ и $\text{NO}(\text{H}_2\text{O})_3$, оптимизированных на уровне B3LYP/6-311++G(2d,2p)

Таким образом, реакции образования кластеров $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{NO}(\text{H}_2\text{O})_n$ характеризуются отрицательными значениями энергий Гиббса, что говорит о большой вероятности образования этих кластеров и о том, что в дальнейшем реакции газофазного гидролиза пойдут через образование димеров и тримеров. Образование кластеров $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{NO}(\text{H}_2\text{O})_n$ является термодинамически выгодным процессом и происходит при нормальных условиях. При различных температурах вероятность образования рассмотренных выше комплексов термодинамически значительно не меняется, кроме комплекса HCON с двумя молекулами воды.

Литература

1. Геологическое строение и полезные ископаемые Западной Сибири. Т.2. Полезные ископаемые / Ред. А.В. Росляков, В.Г. Свиридов и др. — Новосибирск: НИИ ОИГТМ, 1998. — 254 с.
2. Бузмаков С.А., Костарев С.М. Техногенные изменения компонентов природной среды в нефтедобывающих районах Пермской области. — Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 2003. — 171 с.
3. Оруджева Д.С., Халимов Э.М. Перспективы поисков новых залежей нефти и газа в окраинных морях // Геология нефти и газа. — 1994. — №7. — С.9-15.
4. Dunn M. E., Pokon E.K., Shields G. C. Thermodynamics of Forming Water Clusters at Various Temperatures and Pressures by Gaussian-2, Gaussian-3, Complete Basis Set-QB3, and Complete Basis Set-APNO Model Chemistries; Implications for Atmospheric Chemistry // J. Am. Chem. Soc. — 2004. — V.126. — Pp.2647-2653.
5. Kathmann Sh.M., Schenter G.K., Garrett B.C. Understanding the sensitivity of nucleation kinetics: A case study on water // J. Chem. Phys. — 2002. — №116. — Pp.5046-5057.
6. Dominguez A., Niehaus T.A., Frauenheim T. Accurate Hydrogen Bond Energies within the Density Functional Tight Binding Method // J. Phys. Chem. A. — 2015. — №119. — Pp.3535-3544.
7. Yoskioki S.J. Application of the independent molecule model to the calculation of free energy and rigid-body motions of water hexamers // Journal of Molecular Graphics and Modelling. — 2003. — №21. — Pp.487-498.
8. Saykally R. J., Wales D.J. Pinning Down the Water Hexamer // Science. — 2012. — №336. — Pp.814-815.

References

1. *Geologicheskoe stroenie i poleznye iskopaemye Zapadnoy Sibiri. T.2. Poleznye iskopaemye* [Geological structure and mineral resources of Western Siberia. Vol. 2. Mineral resources]. Red. A.V. Roslyakov, V.G. Sviridov i dr. [Ed. A.V. Roslyakov, V. G. Sviridov, et al.]. Novosibirsk, Research Institute of OIGM Publ., 1998, 254 p.
2. Buzmakov S.A., Kostarev S. M. *Tekhnogennyye izmeneniya komponentov prirodnoy sredy v nefte dobyvayushchikh raionakh Permskoy oblasti* [Technogenic changes in the components of the natural environment in the oil-producing regions of the Perm region]. Perm, Perm University Publ., 2003, 171 p.
3. Orudzheva D.S., Khalimov E.M. *Perspektivy poiskov novykh zalezhey nefi i gaza v okrainnykh moryakh* [Prospects for the search for new oil and gas deposits in the marginal seas]. *Geologiya nefi i gaza* [Geology of oil and gas], 1994, no.7, pp.9-15.
4. Dunn M.E., Pokon E.K., Shields G.C. [Thermodynamics of Forming Water Clusters at Various Temperatures and Pressures by Gaussian-2, Gaussian-3, Complete Basis Set-QB3, and Complete Basis Set-APNO Model Chemistries; Implications for Atmospheric Chemistry]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, no.126, pp.2647-2653.
5. Kathmann Sh.M., Schenter G.K., Garrett B. C. [Understanding the sensitivity of nucleation kinetics: A case study on water]. *J. Chem. Phys.*, 2002, no.116, pp.5046-5057.
6. Dominguez A., Niehaus T.A., Frauenheim T. [Accurate Hydrogen Bond Energies within the Density Functional Tight Binding Method]. *J. Phys. Chem. A*, 2015, no.119, pp.3535-3544.

9. Bartolotti L.J., Rai D., Kulkarni A. D. Water clusters $(\text{H}_2\text{O})_n$ [$n = 9-20$] in external electric fields: Exotic O–H stretching frequencies near breakdown // *Computational and Theoretical Chemistry*.— 2014.— №1044.— Pp.66-73.
10. Zasovskaya M.A., Ignatov S.K. Molecular pathways of SOCl_2 hydrolysis within mono- and diaqua complexes. A quantum chemical study // *Computational and Theoretical Chemistry*.— 2015.— V.1069.— Pp.56-65.
11. Засовская М.А., Игнатов С.К. Комплексы и кластеры воды, тионилхлорида и продуктов его гидролиза в газовой фазе. Термодинамические характеристики // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*.— 2017.— Т.7, №1(20).— С.39-48.
12. Засовская М.А. Концентрация нейтральных и заряженных комплексов и кластеров воды, тионилхлорида и продуктов его гидролиза в газовой фазе // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*.— 2019.— Т.9, №2(29).— С.170-175.
13. Засовская М.А. Методы компьютерного моделирования в квантово-химическом исследовании гидролиза тионилхлорида в составе моно- и дигидратных комплексов // *Ресурсы европейского севера. Технологии и экономика освоения*.— 2016.— №2(4).— С.71-78.
14. Curtiss L. A., Redfern P.C., Raghavachari K. Gaussian-4 theory // *J. Chem. Phys.*— 2007.— №126.— Pp.84-108.
15. Frisch M. J., Schlegel H. B. Gaussian 03.—2003.
16. Ignatov S.K. Moltran v.2.5 — Program for molecular visualization and thermodynamic calculations.— 2004. <http://www.unn.ru/chem/moltran>: University of Nizhny Novgorod.
17. Валединская О. Р. Оксиды и гидроксиды азота. Тайна степеней окисления // *Химия*.— 2003.— №5(604).
18. Засовская М. А., Яшин Л. В. Квантово-химическое моделирование процессов, имеющих место при утечке и сжигании попутного нефтяного газа на нефтяных месторождениях // *Баш. хим. ж.*— 2020.— Т.27, №4.— С.26-30.
7. Yoskioki S.J. [Application of the independent molecule model to the calculation of free energy and rigid-body motions of water hexamers]. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2003, no.21, pp.487-498.
8. Saykally R. J., Wales D.J. [Pinning Down the Water Hexamer]. *Science*, 2012. no.336, pp.814-815.
9. Bartolotti L.J., Rai D., Kulkarni A. D. [Water clusters $(\text{H}_2\text{O})_n$ [$n = 9-20$] in external electric fields: Exotic O–H stretching frequencies near breakdown]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2014. no.1044, pp.66-73.
10. Zasovskaya M.A., Ignatov S.K. [Molecular pathways of SOCl_2 hydrolysis within mono- and diaqua complexes. A quantum chemical study]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2015, vol.1069, pp.56-65.
11. Zasovskaya M. A., Ignatov S. K. *Kompleksy i klasteriy vody, tionilkhlorida i produktov ego gidroliza v gazovoy faze. Termodinamicheskie kharakteristiki* [Complexes and clusters of water, thionyl chloride and its hydrolysis products in the gas phase. Thermodynamic characteristics]. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya* [Proceedings of Universities. Applied chemistry and biotechnology.], 2017, vol.7, no.1(20), pp.39-48.
12. Zasovskaya M. A. *Kontsentratsiya neytral'nykh i zaryazhennykh kompleksov i klasterov vody, tionilkhlorida i produktov ego gidroliza v gazovoy faze* [Concentrations of water and thionyl chloride complexes and clusters: hydrolysis products in the gas phase]. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya* [Proceedings of Universities. Applied chemistry and biotechnology], 2019, vol.9, no.2(29), pp.170-175.
13. Zasovskaya M. A. *Metody komp'yuternogo modelirovaniya v kvantovo-khimicheskom issledovanii gidroliza tionilkhlorida v sostave mono- i digidratnykh kompleksov* [Methods of computer modeling in the quantum-chemical study of thionyl chloride hydrolysis in mono- and dihydrate complexes]. *Resursy evropeyskogo severa. Tekhnologii i ekonomika osvoeniya* [Resources of the European North. Technologies and economy of development], 2016, no.2(4), pp.71-78.
14. Curtiss L. A., Redfern P.C., Raghavachari K. [Gaussian-4 theory]. *J. Chem. Phys.*, 2007. no.126, pp.84-108.
15. Frisch M. J., Schlegel H. B. [Gaussian 03]. 2003.
16. Ignatov S.K. [Moltran v.2.5 — Program for molecular visualization and thermodynamic calculations, 2004]. <http://www.unn.ru/chem/moltran>: University of Nizhny Novgorod.
17. Valedinskaya O. R. *Oksidy i gidroksidy azota. Tayna stepeney okisleniya* [Oxides and hydroxides of nitrogen. The mystery of the degrees of oxidation]. *Khimiya* [Chemistry], 2003, no.5(604).
18. Zasovskaya M. A., Yashin L. V. *Kvantovo-khimicheskoe modelirovanie protsessov, imeyushchikh mesto pri utechke i szhiganii poputnogo neftyanogo gaza na neftyanykh mestorozhdeniyakh* [Quantum-chemical modeling of processes occurring during the leakage and combustion of associated petroleum gas in oil fields]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2020, vol.27, no.4, pp.26-30.

Г. Е. Чикишева (к.т.н., доц., зав. лаб.), Г. К. Земченкова (с.н.с.),
Л. М. Мрясова (к.б.н., дир.)

ИЗУЧЕНИЕ СОВМЕСТНОЙ ФУНГИЦИДНОЙ АКТИВНОСТИ КАРБЕНДАЗИМА И МОЧЕВИНЫ

ГБУ РБ «Научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста растений
с опытно-экспериментальным производством Академии наук Республики Башкортостан»,
лаборатория исследования фунгицидных препаратов
450029, г. Уфа, ул. Ульяновых 65, тел. (347)2428352; e-mail: g.e.chik@yandex.ru

G. E. Chikisheva, G. K. Zemchenkova, L. M. Mryasova

STUDY OF JOINT FUNGICIDAL ACTIVITY OF CARBENDAZIME AND UREA

Research Institute of herbicides and plant growth regulators with experimental production
of the Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan
65, Ulyanovsk Str. 450029, Ufa, Russia, ph. (347)2428352, e-mail: g.e.chik@yandex.ru

Изучена фунгицидная активность карбендазима (БМК) и мочевины в мольных соотношениях 1:(2–10) на семидневных проростках пшеницы. Наибольшую синергетическую эффективность показал препарат, содержащий БМК и мочевины в мольном соотношении 1:8. Совместное использование карбендазима и мочевины позволяет снизить норму расхода БМК в 1.6–4 раз, а мочевины – в 1.3–2.6 раза при сохранении биологической активности препарата. Композиции на основе БМК и мочевины обеспечивают снижение норм расхода карбендазима в действующем веществе и снижают фунгицидную нагрузку на окружающую среду в целом.

Ключевые слова: карбендазим; мочевина; нормы расхода; окружающая среда; проростки пшеницы, синергизм; фунгицидная активность; фунгицидная нагрузка.

Карбендазим (метиловый эфир 2-бензи-мидазолкарбаминовой кислоты, БМК) – малотоксичный (ЛД₅₀ для крыс 6400, для кроликов 8000, для собак 8000 мг/кг) системный фунгицид, нашедший широкое практическое применение в сельском хозяйстве. г. Препарат используется в концентрациях 0.03–0.06 по действующему веществу^{1,2}.

Карбендазим разрешен к применению на территории Российской Федерации в виде концентрата суспензии 200 г/л, 500 г/л на пшенице, ячмене, озимой ржи, сахарной свекле от корневой и прикорневой гнили, церкоспорел-

The fungicidal activity of carbendazim (BMC) and urea in molar ratios of 1:(2–10) on seven-day wheat seedlings was studied. The preparative form containing BMC and urea in a molar ratio of 1:8 showed the greatest synergistic effectiveness. The combined use of carbendazim and urea makes it possible to reduce the consumption rate of BMC by 1.6–4 times, and of urea by 1.3–2.6 times while maintaining the biological activity of the formulation. Compositions based on BMC and urea reduce the consumption rates of carbendazim in the active substance and reduce the fungicidal load on the environment as a whole.

Key words: carbendazim; consumption rate; environment; fungicidal activity; fungicidal load; synergism; urea; wheat seedlings.

леза, снежной плесени, мучнистой росы, каменной и пыльной головни, бурой ржавчины, на яблонях от парши и мучнистой росы, на картофеле от фузариозной гнили и ризоктонии³.

Химически чистая мочевина представляет собой кристаллическое вещество, не имеющее запаха. По химическому строению ее можно рассматривать как амид карбаминовой кислоты (H₂NCOOH) или полный амид угольной кислоты. В растворах сильных кислот мочевина ведет себя как слабое основание ($K = 1.5 \cdot 10^{-14}$), в растворах сильных оснований мочевина ведет себя как слабая кислота⁴.

Дата поступления 13.06.21

Мочевина (карбамид) является самым концентрированным азотным удобрением, вносимым под садово-огородные культуры. Она также используется в качестве фунгицида от пурпурной пятнистости и парши на плодоносящих деревьях и кустарниках. Растения опрыскиваются раствором мочевины (500–700 г на 10 л воды) ранней весной до набухания почек, а также осенью после опадения листьев ⁵.

В настоящее время мочевины активно используют в баковых смесях с сульфонилмочевинными гербицидами, что позволяет снизить норму расхода д.в. на 25–30 % без снижения биологической эффективности ⁶.

Целью настоящего исследования является создание композиций БМК и мочевины, расширяющих арсенал биологически активных средств, обладающих фунгицидной активностью и обеспечивающих снижение норм расхода препарата и действующих веществ за счет синергетического эффекта, обеспечивающих снижение нагрузки на окружающую среду.

Материалы и методы исследования

Для решения поставленной задачи была исследована фунгицидная активность препаративных форм с композициями БМК и мочевины в различных мольных соотношениях на семидневных проростках пшеницы в отношении зараженности их корневыми гнилями, влияющими в конечном итоге на урожайность. Также были оценены всхожесть семян, пораженность их плесневыми грибами и вес проростков.

Для получения препаратов были взяты навески БМК с мочевиной в различных мольных соотношениях 1:(2–10). Из смесевых препаратов по рецептуре для первичных испытаний были приготовлены препаративные формы в виде текучей пасты, содержащей 30% масс. д.в. (БМК + мочевина в указанных соотношениях) и вспомогательные компоненты, обеспечивающие равномерность покрытия семян и удерживаемость д.в. на их поверхности.

Приготовление препаративной формы осуществляли в диссольвере или с помощью электромагнитного измельчителя.

Фунгицидная активность препаратов была испытана на проростках пшеницы «Башкирская 24».

Протравливание семян, естественно зараженных возбудителями плесневения семян грибами *Penicillium spp.*, *Aspergillus spp.*, *Alternaria spp.* и другими возбудителями корневых гнилей — *Fusarium spp.*, *Helminto-*

sporum spp., *Bipolaris spp.*, проводили следующим образом: в круглодонную колбу объемом 100 мл помещали 10 г зерен пшеницы, вносили расчетную на данное количество зерна дозу фунгицидной композиции, исходя из нормы расхода, и добавляли 0.1 мл воды. Колбу с семенами встряхивали в течение 2–3 минут до полного распределения препарата на поверхности семян. Семена выдерживали три дня до прорастивания, раскладывали в чашки Петри на смоченную (6–7 мл воды) фильтровальную бумагу и инкубировали в термостате при температуре 24 °С. Повторность опытов трехкратная. Всхожесть семян и пораженность их болезнями определяли через 7 дней от начала прорастивания. Фунгицидную активность определяли по известной формуле Эббота ⁷.

$$\mathcal{E} = (K - O) / K - 100,$$

где $\mathcal{E}$ — техническая эффективность состава;
 O — пораженность семян в опыте;
 K — пораженность семян в контроле.

Результаты и их обсуждение

Результаты биологических испытаний на семидневных проростках пшеницы представлены в табл. 1. Как видно, при увеличении мольного соотношения БМК : мочевина до 1:8 происходит увеличение фунгицидной активности препаративных форм, тогда как при мольном соотношении БМК:мочевина = 1:10 уже наблюдается небольшое снижение активности. Сама мочевина на семидневных проростках пшеницы проявляет биологическую эффективность, немного меньшую по сравнению с активностью БМК.

Индивидуальные соединения БМК и мочевина были испытаны на фунгицидную активность по стандартной методике ⁸ на чистых культурах грибов, как фитопатогенных — *Aspergillus niger*, *Penicillium notatum*, *Alternaria alternata*, *Fusarium graminearum*, так и антропо-зоопатогенных — *Candida albicans*, *Trichophyton mentagrophytes var. Granulosum*. В табл. 2 представлены минимальные рабочие концентрации испытуемых соединений, обеспечивающие полное подавление роста грибов. На распространенных фитопатогенных культурах *Alternaria alternata* и *Fusarium graminearum* мочевина проявляет в 2–2/5 раза более низкую фунгицидную активность, чем карбендазим.

**Фунгицидная активность препаративных форм с композициями БМК и мочевины
в различных мольных соотношениях на проростках пшеницы сорта Башкирская 24
(усредненные данные трех опытов)**

Препарат, соотношение д.в. моль/моль	Норма расхода кг/т по преп.	Содер- жание БМК в д.в., % мас.	Всхо- жесть семян, %	Корневые гнили		Плесневые грибы		Вес 100 проро- стков, г
				пора- женность, %	эффе- ктивность, %	пора- женность, %	эффе- ктив- ность, %	
Контроль	-	-	94	27	-	2 Pen.	-	11.2
БМК – эталон, 30% т.п.	1.0	100	95	16	40.7	1 Pen.	50.0	10.9
	1.7		95	10	63.0	-	100.0	11.2
	2.5		93	7	74.1	-	100.0	11.4
БМК: мочевина = 1:2	1.0	61.41	96	15	44.4	-	100.0	11.1
	1.7		95	9	66.7	-	100.0	11.6
	2.5		94	6	77.8	-	100.0	11.3
БМК: мочевина = 1:4	1.0	44.32	92	14	48.1	-	100.0	11.7
	1.7		94	8	70.4	-	100.0	11.3
	2.5		96	6	77.8	-	100.0	11.5
БМК:мочевина = 1:6	1.0	34.7	95	13	51.9	-	100.0	11.2
	1.7		94	8	70.4	-	100.0	11.4
	2.5		96	5	81.5	-	100.0	11.6
БМК: мочевина = 1:8	1.0	28.46	95	7	74.1	-	100.0	10.9
	1.7		95	6	77.8	-	100.0	11.6
	2.5		93	4	85.2	-	100.0	11.7
БМК: мочевина = 1:10	1.0	24.15	97	14	48.1	-	100.0	11.1
	1.7		95	7	74.1	-	100.0	11.5
	2.5		96	6	77.8	-	100.0	11.7
Мочевина, 30% т.п.	1.0	0.00	92	19	29.6	-	100.0	11.1
	1.7		95	14	48.1	-	100.0	11.2
	2.5		94	9	66.7	-	100.0	11.4

Таблица 2

**Фунгицидная активность соединений
в отношении фитопатогенных
и антропо-зоопатогенных грибов**

Грибы	Полное угнетение роста, мг/мл	
	БМК	мочевина
<i>Candida albicans</i>	0.4-0.5	>10
<i>Trichophyton mentagrophytes</i> <i>var. granulosum</i>	0.3-0.5	>10
<i>Aspergillus niger</i>	4-5	>10
<i>Penicillium notatum</i>	4-5	>10
<i>Alternaria alternata</i>	4-5	>10
<i>Fusarium graminearum</i>	4-5	>10

Можно предположить, что близкая активность вышеуказанных соединений на семи-дневных проростках пшеницы связана с участием мочевины в биологических синтезах, протекающих в зернах при прорастании пшеницы, возможно, с образованием пуриновых оснований, являющихся биологическими аналогами БМК.

Таким образом, в ходе проведенных исследований было показано, что совместное использование карбендазима и мочевины позволяет снизить норму расхода БМК в 1.6–4 раз, а мочевины – в 1.3–2.6 раза при сохранении биологической активности препарата. Композиции на основе БМК и мочевины обеспечивают снижение норм расхода карбендазима в действующем веществе и снижают фунгицидную нагрузку на окружающую среду в целом.

Литература

1. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. – М.: Химия, 1987. – 712 с.
2. Белов Д.А. Химические методы и средства защиты растений в лесном хозяйстве и озеленении. – М.: МГУЛ, 2003. – 128 с.
3. Государственный каталог пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации. Часть 1. Пестициды. – М., 2021. – 763 с.

References

1. Mel'nikov N.N. *Pestitsidy. Khimiya, tekhnologiya i primeneniye* [Pesticides Chemistry, technology and application]. Moscow, Khimiya Publ., 1987, 712 p.
2. Belov D.A. *Khimicheskiye metody i sredstva zashchity rasteniy v lesnom khozyaystve i ozelenenii* [Chemical methods and means of plant protection in forestry and gardening]. Moscow, MGUL Publ., 2003, 128 p.

4. Зотов А.Т. Мочевина.— М.: Госхимиздат, 1963.— С.29, 39.
5. <https://www.ogorod.ru/ru/now/fertilizers/10466/Mochevina-osobennosti-udobreniya-i-ego-primeneniye.htm>
6. Зубарев Ю.Н., Калинин С.О., Юдин В.С. Влияние обработки баковой смесью гербицида с мочевиной на урожайность зерна яровой пшеницы в Предуралье // Аграрный вестник Урала.— 2009.— №3.— С.58-60.
7. Методические рекомендации по контролю за качеством препаративных форм ХСЗР и исходного сырья для их приготовления.— Черкассы: НИИТЭХИМ, 1990.— С.5.
8. Чикишева Г.Е., Медведев Ю.А., Сапожников Ю.Е., Колбин А.М. Сравнительная антифунгальная активность некоторых производных метилового эфира 2-бензимидазол-ил-карбаминной кислоты в отношении фитопатогенных и антропо - зоопатогенных грибов. // Баш.-хим.ж.— 2013.— Т.20, №3.— С.108-111.
3. *Gosudarstvennyy katalog pestitsidov i agrokhimikatov, razreshennykh k primeneniyu na territorii Rossiyskoy Federatsii. Chast' 1. Pestitsidy* [State catalog of pesticides and agrochemicals permitted for use on the territory of the Russian Federation. Part 1. Pesticides]. Moscow Publ., 2021, 763 p.
4. Zotov A.T. *Mochevina* [Urea]. Moscow. Goskhimizdat Publ., 1963, pp.29, 39.
5. <https://www.ogorod.ru/ru/now/fertilizers/10466/Mochevina-osobennosti-udobreniya-i-ego-primeneniye.htm>
6. Zubarev Yu.N., Kalinin S.O., Yudin V.S. *Vliyaniye obrabotki bakovoy smes'yu gerbitsida s mochevinoy na urozhaynost' zerna yarovoy pshenitsy v Predural'ye* [The effect of treatment with a tank mixture of herbicide with urea on the grain yield of spring wheat in the Urals]. *Agrarnyy vestnik Urala* [Agrarian Bulletin of the Urals], 2009, no.3, pp. 58-60.
7. *Metodicheskiye rekomendatsii po kontrolyu za kachestvom preparatsionnykh form KHSZR i iskhodnogo syr'ya dlya ikh prigotovleniya* [Guidelines for quality control of preparative forms of plant protection chemicals and raw materials for their preparation]. Cherkassy, NIITEKHIM Publ., 1990, p.5
8. Chikisheva G. E., Medvedev Yu. A., Sapozhnikov Yu. E., Kolbin A.M. *Sravnitel'naya antifungal'naya aktivnost' nekotorykh proizvodnykh metilovogo efira 2-benzimidazolil-karbaminovoy kisloty v otnoshenii fitopatogennykh i antropo-zoopatogennykh gribov* [Comparative antifungal activity of some derivatives of methyl ester of 2-benzimidazolyl-carbamic acid against phytopathogenic and anthro-po-zoopathogenic fungi]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2013, vol.20, no.3, pp.108-111.

А. П. Антропов (к.т.н., доц.), А. В. Рагуткин (к.т.н., проректор), М. В. Лебедева (к.х.н., доц.)*,
Н. К. Зайцев (д.х.н., проф.), Н. А. Яштулов (д.х.н., проф.)

РАЗРАБОТКА МЕМБРАННО-ЭЛЕКТРОДНЫХ БЛОКОВ ДЛЯ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫХ АВТОНОМНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ

МИРЭА – Российский технологический университет,
кафедра энергетических технологий, систем и установок, *кафедра физической химии им. Я. К. Сыркина,
119454, г. Москва, Проспект Вернадского, 78, e-mail: yashtulovna@mail.ru

A. P. Antropov, A. V. Ragutkin, M. V. Lebedeva, N. K. Zaitsev, N. A. Yashtulov

DEVELOPMENT OF MEMBRANE-ELECTRODE BLOCKS FOR ENERGY EFFICIENT AUTONOMOUS ENERGY SOURCES

MIREA – Russian Technological University
78, Prospect Vernadskogo Str., 119454, Moscow, Russia; e-mail: yashtulovna@mail.ru

Продemonстрирована возможность создания мембранно-электродных блоков щелочного топливного элемента на основе электродов из пористого никеля, модифицированных биметаллическими наночастицами платина-никель и палладий-никель с различным соотношением металлов. Разработаны эффективные биметаллические электродные нанокomпозитные материалы для мембранно-электродных блоков щелочных топливных элементов. Исследование наноматериалов осуществлялось методами растровой и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии. Вольт- и ватт-амперные характеристики были изучены на испытательном стенде щелочного топливного элемента. Установлено оптимальное содержание и соотношение платиновых металлов и температурный режим работы мембранно-электродных блоков для достижения повышенных параметров плотности тока, ресурса работы щелочного топливного элемента.

Ключевые слова: биметаллические наночастицы; вольт- и ватт-амперные характеристики; мембранно-электродные блоки; пористый никель; щелочной топливный элемент.

Работа выполнена в рамках государственного задания Российской Федерации № 0706-2020-0020.

The possibility of developing membrane-electrode blocks for an alkaline fuel cell based on electrodes made of porous nickel modified with bimetallic platinum-nickel and palladium-nickel nanoparticles with different metal ratios has been demonstrated. Efficient bimetallic electrode nanocomposite materials for membrane-electrode blocks of alkaline fuel cells have been developed. The study of nanomaterials was carried out by methods of scanning and high-resolution transmission electron microscopy. The volt- and watt-ampere characteristics were studied on an alkaline fuel cell test bench. The optimal content and ratio of platinum metals and the temperature regime of operation of membrane-electrode blocks for achieving increased parameters of current density and service life of an alkaline fuel cell have been established.

Key words: alkaline fuel cell; bimetallic nanoparticles; membrane electrode blocks; porous nickel; volt- and watt-ampere characteristics.

The work was carried out within the framework of the state assignment of the Russian Federation No. 0706-2020-0020.

Дата поступления 17.06.21

В настоящее время наблюдается активное использование современным техногенным обществом традиционных ископаемых видов топлива, в результате чего происходит образование большого количества парниковых газов (CO_2 , CH_4), а также выбросы таких вредных веществ, как SO_2 и NO_x , которые угрожают окружающей среде ^{1,2}. Успехи в развитии альтернативных источников энергии для процессов и аппаратов химической технологии продемонстрировали, что использование принципов водородной энергетики приводит к существенному повышению энергоэффективных показателей. В ведущих индустриальных странах разработка и внедрение альтернативных источников энергии — топливных элементов (ТЭ), функционирующих на экологически чистом водородсодержащем топливе, рассматривается как один из вариантов решения проблемы недостатка природных ресурсов ^{3–5}.

Для широкой коммерциализации современных технологий топливных элементов на основе кислых твердых полимерных мембран (ТПМ) необходимо значительное повышение долговечности и снижение их стоимости ³. В последнее время к щелочным топливным элементам (ЩТЭ) (рис. 1) вновь возрос интерес, поскольку они могут преодолеть некоторые препятствия, препятствующие коммерциализации ТЭ.

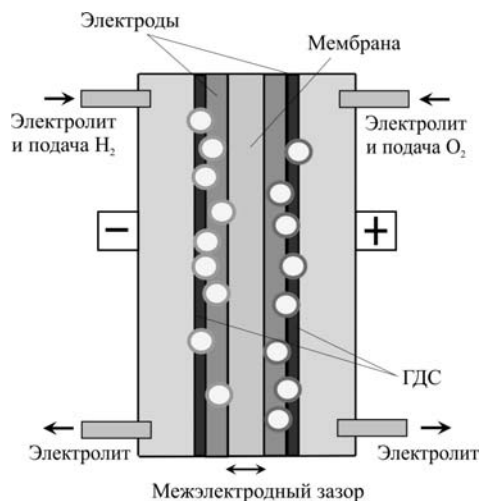
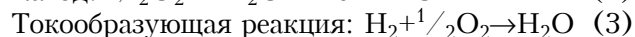
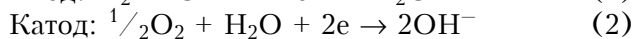
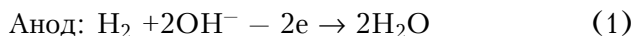


Рис. 1. Схема ЩТЭ с твердой полимерной мембраной

В щелочных растворах скорость реакции восстановления кислорода на катоде возрастает, что приводит к увеличению энергоэффективности топливного элемента и снижению потребности в высоком содержании катализаторов на основе металлов платиновой группы ^{6,7}. Реакции, протекающие на аноде и катоде ЩТЭ, описываются уравнениями:



Электролит в ЩТЭ иммобилизуется гидроксидом калия в асбестовой матрице, носителем заряда является OH^- . Рабочая температура элемента варьируется от 65 °С до 220 °С. Каталитические яды — CO и CO_2 — выделяются в процессе функционирования ЩТЭ и значительно снижают его эффективность, поэтому для получения чистого водорода требуется внешний реформер.

Современные научные разработки направлены на преодоление трудностей, возникающих в процессе работы ЩТЭ. Известно, что в щелочных средах устойчив более широкий спектр материалов по сравнению с кислыми, что облегчает внедрение доступных катализаторов, например, на основе никеля, и может значительно снизить стоимость топливных элементов ⁸. Основное внимание сосредоточено на разработке новых наноструктурированных материалов с целью улучшения процессов электрокатализа и, следовательно, снижения энергетических потерь в ЩТЭ ⁹. Подобные материалы должны обладать высокой электрокаталитической активностью как в реакции окисления водорода (РОВ), так и реакции восстановления кислорода (РВК), высокой активной площадью поверхности и электропроводностью, а также надлежащей химической стабильностью и экономической эффективностью ¹⁰.

Для РВК применяют оксиды переходных металлов (Ni , Co , Fe , Mn) из-за их стабильности, повышенной активности при высоком значении рН и низкой стоимости ^{11,12}. Катализаторы на основе Ni являются наиболее эффективным, и было также показано, что при сочетании Ni с Co или Fe достигнуты значительные улучшения производительности электрода за счет снижения переноса заряда ¹³. В случае РОВ наиболее типичным электрокатализатором в щелочных средах являются оксиды переходных металлов. В частности, Ni является наиболее эффективным металлом-катализатором благодаря своей низкой стоимости и высокой химической стабильности в щелочной среде. Отмечается, что Ni подвержен явлениям дезактивации (свежие катоды Ni обладают активностью, значительно большей, чем те же электроды после длительной непрерывной работы). Дезактивация Ni связывалась с образованием гидроксида никеля, но было показано, что легирование никеля другими металлами приводит к предотвращению образования этой фазы и повыше-

нию стабильности электрода ¹⁴. Среди наиболее перспективных никелевых сплавов можно выделить NiCo ¹⁵ и NiPd ^{16,17}.

Цель данной работы заключается в разработке энергоэффективных биметаллических нанокompозитных материалов платина-никель и палладий-никель для мембранно-электродных блоков щелочных топливных элементов.

Пористый никель формировался темплатным синтезом в размер-задающей маске металлического алюминия ¹⁸. Модификация поверхности пористого никеля проводилась каталитически активными наночастицами платины, палладия и никеля с малой загрузкой платиновых металлов.

Матриалы и методы исследования

Синтез электродных материалов

Биметаллические нанокompозиты платина-никель (Pt-Ni) и палладий-никель (Pd-Ni) на матричной подложке из пористого никеля (ПН) были синтезированы в качестве электродов ЩТЭ. Метод синтеза представляет собой совместное восстановление солей платины и никеля, а также солей палладия и никеля в водных пулах обращенных микроэмульсий. Для стабилизации микроэмульсии использовали неионогенный ПАВ – Тритон X-100 (Sigma Aldrich, США). Циклогексан служил масляным компонентом растворов микроэмульсий. В качестве восстановителя применяли водный раствор NaBH_4 ^{19–21}. Прекурсорами для синтеза наночастиц выступали водные растворы K_2PtCl_4 , PdCl_2 и NiCl_2 (Sigma Aldrich, США). Мольное соотношение биметаллических частиц составляло 1:1. Микроэмульсии перемешивали с помощью магнитной мешалки с использованием УЗ-воздействия в течение 3–5 мин. Значение коэффициента солюбилизации (ω), равное мольному соотношению вода:ПАВ, варьировали от 1.5 до 8. Соотношения металлов в биметаллических композитах составляли 1:3, 1:1 и 3:1.

В качестве матрицы композитных электродов использовали пористый никель толщиной 2 мм, средний размер пор – 10–45 мкм, синтезированный на основе реплики металлического алюминия ¹⁸. Для модификации поверхности образцы ПН помещали в колбу с водно-органическим раствором биметаллических наночастиц платиновых металлов и подвергали УЗ-воздействию в течение 7 мин. Затем модифицированный ПН отмывали от следов ПАВ и растворителя этиловым спиртом и дистиллированной водой.

Методы исследования наноматериалов

Исследования размеров биметаллических наночастиц в составе нанокompозитов проводили на растровом электронном микроскопе JSM-7401F («Jeol», Япония) с анализатором INCA («Oxford Instruments», Англия), а также на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения Zeiss Libra 200FE (Carl Zeiss, Германия).

Установка топливного элемента

Испытания полученных в проекте макетов мембранно-электродных блоков топливных элементов проводились на сертифицированной установке для тестирования топливных элементов Fuel cell test system 850C (Scribner Associates Inc., США). Модель 850C обеспечивает высокий уровень безопасности и контроля рабочих параметров в реальном времени и позволяет контролировать и управлять эксплуатационными параметрами протонного-обменного мембранного ТЭ. Установка 850C представляет собой управляемый компьютером модуль с программируемой электронной нагрузкой на топливной ячейке, электронными расходомерами, увлажнителями газовых потоков (H_2/O_2) и регуляторами их температуры (рис. 2).

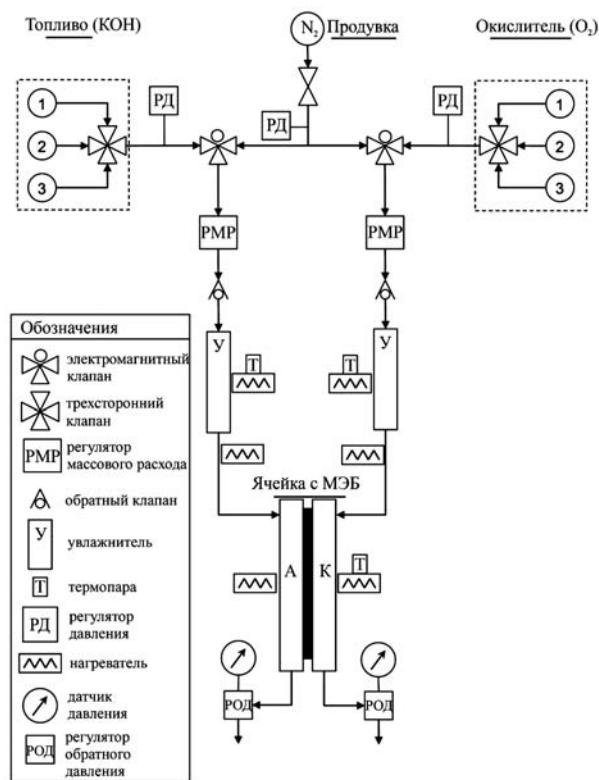


Рис. 2. Схема установки для тестирования мембранно-электродных блоков топливных элементов Fuel cell test system 850C

К данному модулю подключается сборно-разборная конструкция из биполярных пластин, в которую устанавливается рабочий макет мембранно-электродного блока. Биполярные пластины имеют систему подвода реагентов и встроенный нагреватель с возможностью контроля температуры внутри топливной ячейки (ТЯ).

Установка 850С и используемое программное обеспечение FuelCell[®] позволяют контролировать чистоту и скорость потоков реагентов; контролировать степень увлажнения и температуру топлива; температуру ТЯ; работать с разными диапазонами мощности, напряжения, тока и несколькими ТЯ одновременно; задавать и контролировать ток и напряжение на ТЯ во время ее испытания; тестировать ТЯ в импульсных режимах; сохранять и оптимизировать экспериментальные параметры установки; управлять дополнительным газом. Программное обеспечение FuelCell[®] позволяет проводить долговременные ресурсные испытания макетов мембранно-электродных блоков топливных элементов с широкими возможностями планирования эксперимента.

Сборка мембранно-электродного блока

Мембранно-электродные блоки ЦТЭ состояли из газодиффузионных биметаллических электродов на основе ПН с размерами 7 × 7 см и неармированной полибензимидазольной сополимерной мембраны Fumapem[®] AM-40 (Fuel Cell Store, США), спрессованной между анодом и катодом²². Температура МЭБ контролировалась с помощью внешнего электронагревателя (25–80 °С). Для приготовления 7 М раствора электролита использовался гидроксид калия марки х.ч. по ГОСТ 24363-80 и деионизованная вода. Стабильность работы МЭБ в процессе работы ЦТЭ проверялась при плотностях тока от 0.05 до 0.6 А/см² на установке Fuel cell test system 850С.

Результаты и их обсуждение

Исследование параметров ЦТЭ проводилось для электродных материалов на основе матриц ПН, модифицированных биметаллическими наночастицами платины, палладия и никеля. Электродные биметаллические наночастицы платина-никель для анода и палладий-никель для катода получали одновременным восстановлением соответствующих ионов металлов в водных пулах обращенных микроэмульсий. Под действием ультразвуковой обработки наночастицы адсорбировались в микропорах электродной матрицы пористого никеля.

В табл. 1 представлены данные по размерам биметаллических наночастиц Pt-Ni и Pd-Ni с различным соотношением металлов в составе нанокompозитов. Размер микропор никеля варьируется от 10 до 45 нм. Массовая загрузка платины и никеля составляет 1.0 мг/см². Для подтверждения внедрения наночастиц платины и палладия в объем ПН проведено исследование нанокompозитов методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРПЭМ) и энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDAX).

Таблица 1

Размеры нанокompозитов на основе ПН по данным ВРПЭМ

Нанокompозит	d, нм			
	$\omega = 1.5$	$\omega = 3$	$\omega = 5$	$\omega = 8$
Pt-Ni(3:1)/ПН	2.2–3.0	2.9–3.5	3.3–4.1	3.6–6.8
Pd-Ni(3:1)/ПН	1.9–2.4	2.5–3.1	2.9–3.7	3.3–6.1
Pt-Ni(1:1)/ПН	2.6–3.4	3.3–3.9	3.7–4.4	3.8–7.0
Pd-Ni(1:1)/ПН	2.1–2.7	2.8–3.5	3.2–4.0	4.1–6.4
Pt-Ni(1:3)/ПН	3.2–4.1	3.8–4.6	4.1–5.2	4.5–7.9
Pd-Ni(1:3)/ПН	2.7–3.5	3.3–4.2	3.7–4.6	4.3–6.6

Данные табл. 1 показывают, что размеры биметаллических наночастиц платина-никель и палладий-никель в составе пористого никеля возрастают при увеличении коэффициента ω от 1.5 до 8. При избытке платины и палладия в нанокompозите (3:1) размер наночастиц меньше, чем при соотношении (1:3).

На рис. 3 представлен снимок, полученный методом ВРПЭМ пористого никеля, модифицированного наночастицами палладий-никель, синтезированными при коэффициенте сольubilизации $\omega = 8$ и соотношении металлов 1:1.

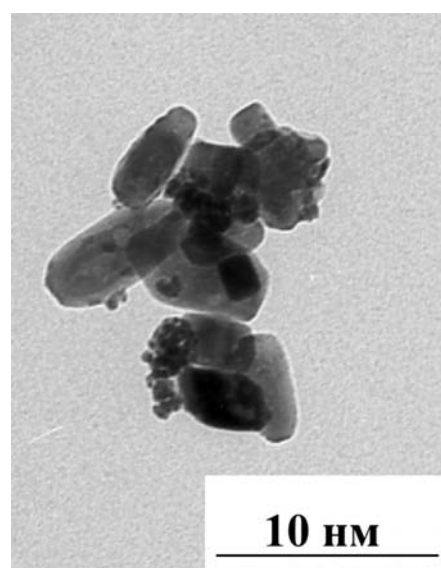


Рис. 3. Микрофотография ВРПЭМ нанокompозита Pd-Ni(1:1) при $\omega = 8$

На спектре энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDAX) биметаллического композита Pd-Ni(1:1)/ПН (рис. 4) четко видно наличие пиков палладия и никеля. Результаты EDAX свидетельствуют об образовании электродных биметаллических нанокompозитов Pt-Ni/ПН и Pd-Ni/ПН в микропорах ПН и отсутствии оксидных форм металлов.

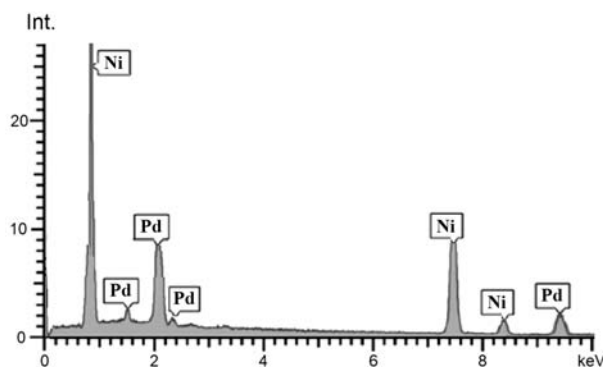


Рис. 4. Спектр энергодисперсионного анализа (EDAX) нанокompозитов Pd-Ni(1:1)/ПН ($\omega = 1.5$)

В работе проведено исследование влияния содержания и соотношения биметаллических катализаторов Pt-Ni, Pd-Ni на основе ПН на стабильность и энергетические характеристики мембранно-электродных блоков щелочных топливных элементов. Для испытаний стабильности ЩТЭ было разработано четыре варианта МЭБ с различной загрузкой платины и палладия на аноде и катоде, соответственно и соотношении металлов. Испытания МЭБ проводились в течение 160 ч.

Вариант 1: загрузка палладиевого катализатора (анод) $m_s = 0.8 \text{ мг/см}^2$, загрузка платинового катализатора (катод) $m_s = 0.4 \text{ мг/см}^2$, соотношение металлов Pt:Ni и Pd:Ni – 3:1.

Вариант 2: загрузка палладиевого катализатора (анод) $m_s = 1.0 \text{ мг/см}^2$, загрузка платинового катализатора (катод) $m_s = 1.0 \text{ мг/см}^2$, соотношение металлов Pt:Ni и Pd:Ni – 3:1.

Вариант 3: загрузка палладиевого катализатора (анод) $m_s = 1.5 \text{ мг/см}^2$, загрузка платинового катализатора (катод) $m_s = 1.0 \text{ мг/см}^2$, соотношение металлов Pt:Ni и Pd:Ni – 1:3.

Вариант 4: загрузка палладиевого катализатора (анод) $m_s = 0.5 \text{ мг/см}^2$, загрузка платинового катализатора (катод) $m_s = 0.5 \text{ мг/см}^2$, соотношение металлов Pt:Ni и Pd:Ni – 1:3.

На рис. 5 представлены примеры вольт-амперных характеристик (U/j) вариантов лабораторных макетов №№1–4 мембранно-электродных блоков топливных элементов на основе электродов из пористого никеля.

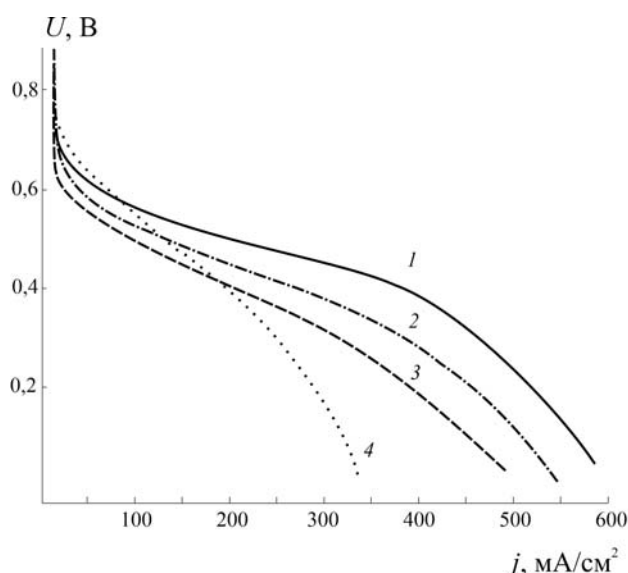


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики вариантов мембранно-электродных блоков №№1–4 для ЩТЭ

На основании анализа данных, представленных на рис. 5, можно сделать заключение, что увеличение плотности тока приводит к снижению напряжения для всех четырех вариантов макетов топливных элементов. Наилучшие энергетические характеристики были получены при использовании электродов на базе ПН при содержании палладиевого и платинового катализаторов 0.8 и 0.4 мг/см^2 , соответственно, и соотношении металлов 3:1.

На рис. 6 представлены примеры ватт-амперных характеристик (мощность/плотность тока, P/j) лабораторных макетов №№1–4 мембранно-электродных блоков щелочных топливных элементов.

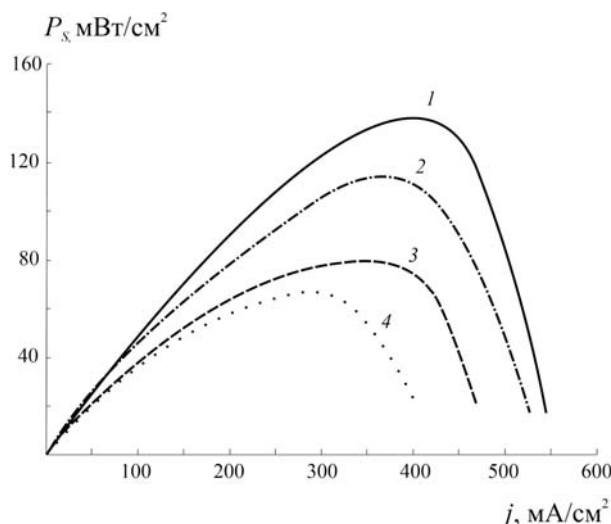


Рис. 6. Ватт-амперные характеристики вариантов мембранно-электродных блоков №№1–4 для ЩТЭ

Анализ данных, представленных на рис. 6, позволяет сделать заключение о том, что

при увеличении плотности тока удельная мощность проходит через максимум для всех четырех вариантов макетов топливных элементов. Наилучшие энергетические характеристики были получены при использовании электродов на базе ПН при содержании палладиевого и платинового катализаторов 0.8 и 0.4 мг/см², соответственно, и соотношении металлов 3:1. Максимальная удельная мощность составила более 140 мВт/см². При увеличении плотности тока более 400 мА/см² удельная мощность рез-

ко снижается, вероятно, вследствие существенного увеличения поляризационных потерь, характерных при использовании водородсодержащего топлива.

Таким образом, в результате работы были сформированы эффективные электродные материалы для щелочных топливных элементов с пониженным (менее 1 мг/см²) по сравнению с существующими аналогами содержанием платиновых металлов.

Литература

1. Most D., Schreiber S., Herbst A., Jakob M., Martino A., Poganietz W.-R. The Future European Energy System: Renewable Energy, Flexibility Options And Technological Progress.— Springer, 2021.— 321 p.
2. Khellaf A. Advances in Renewable Hydrogen and Other Sustainable Energy Carriers.— Springer Singapore, 2021.— 517 p.
3. Zhang J., Shen S. Low Platinum Fuel Cell Technologies.— Springer Berlin Heidelberg, 2021.— 223 p.
4. Chu X., Liu J., Miao S., Liu L., Huang Y., Tang E., Liu S., Xing X., Li N. Crucial role of side-chain functionality in anion exchange membranes: properties and alkaline fuel cell performance // *Journal of Membrane Science*.— 2021.— V.625.— P.119172.
5. Mahmoud A.M.A., Yoshimura K., Maekawa Y. Alkaline fuel cells consisting of imidazolium-based graft-type anion exchange membranes: optimization of fuel cell conditions to achieve high performance and durability // *Journal of Membrane Science*.— 2021.— V.620.— P.118844.
6. Spendelow J.S., Wieckowski A. Electrocatalysis of oxygen reduction and small alcohol oxidation in alkaline media // *Phys. Chem. Chem. Phys.*— 2007.— V.9, №21.— Pp.2654-2675.
7. Dembinska B., Brzozowska K., Szwed A., Miecznikowski K., Negro E., Di Noto V., Kulesza P.J. Electrocatalytic Oxygen Reduction in Alkaline Medium at Graphene-Supported Silver-Iron Carbon Nitride Sites Generated During Thermal Decomposition of Silver Hexacyanoferrate // *Electrocatalysis*.— 2019.— V.10.— Pp.112-124.
8. Gouerec P., Poletto L., Denizot J., Sanchez-Cortezon E., Miners J.H. The evolution of the performance of alkaline fuel cells with circulating electrolyte // *J. Power Sources*.— 2004.— V.129, №2.— Pp.193-204.
9. Marcelo D., Dell'Era A. Economical electrolyser solution // *Int. J. Hydrogen Energy*.— 2008.— V.33, №12.— Pp.3041-3044.
10. Sapountzi F.M., Gracia J.M., Weststrate C.J., Fredriksson H.O.A., Niemantsverdriet J.W. Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas // *Prog. Energy Combust. Sci.*— 2017.— V.58.— Pp.1-35.
11. Lyons M.E.G., Brandon M.P. A comparative study of the oxygen evolution reaction on

References

1. Most D., Schreiber S., Herbst A., Jakob M., Martino A., Poganietz W.-R. [The Future European Energy System: Renewable Energy, Flexibility Options And Technological Progress]. Springer, 2021, 321 p.
2. Khellaf A. [Advances in Renewable Hydrogen and Other Sustainable Energy Carriers]. Springer Singapore, 2021, 517 p.
3. Zhang J., Shen S. [Low Platinum Fuel Cell Technologies]. Springer Berlin Heidelberg, 2021, 223 p.
4. Chu X., Liu J., Miao S., Liu L., Huang Y., Tang E., Liu S., Xing X., Li N. [Crucial role of side-chain functionality in anion exchange membranes: properties and alkaline fuel cell performance]. *Journal of Membrane Science*, 2021, vol.625, p.119172.
5. Mahmoud A.M.A., Yoshimura K., Maekawa Y. [Alkaline fuel cells consisting of imidazolium-based graft-type anion exchange membranes: optimization of fuel cell conditions to achieve high performance and durability]. *Journal of Membrane Science*, 2021, vol.620, p.118844.
6. Spendelow J.S., Wieckowski A. [Electrocatalysis of oxygen reduction and small alcohol oxidation in alkaline media]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, vol.9, no.21, pp.2654-2675.
7. Dembinska B., Brzozowska K., Szwed A., Miecznikowski K., Negro E., Di Noto V., Kulesza P.J. [Electrocatalytic Oxygen Reduction in Alkaline Medium at Graphene-Supported Silver-Iron Carbon Nitride Sites Generated During Thermal Decomposition of Silver Hexacyanoferrate]. *Electrocatalysis*, 2019, vol.10, pp.112-124.
8. Gouerec P., Poletto L., Denizot J., Sanchez-Cortezon E., Miners J.H. [The evolution of the performance of alkaline fuel cells with circulating electrolyte]. *J. Power Sources*, 2004, vol.129, no.2, pp.193-204.
9. Marcelo D., Dell'Era A. [Economical electrolyser solution]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008, vol.33, no.12, pp.3041-3044.
10. Sapountzi F.M., Gracia J.M., Weststrate C.J., Fredriksson H.O.A., Niemantsverdriet J.W. [Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas]. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2017, vol.58, pp.1-35.
11. Lyons M.E.G., Brandon M.P. [A comparative study of the oxygen evolution reaction on oxidised nickel, cobalt and iron electrodes in

- oxidised nickel, cobalt and iron electrodes in base // *J. Elec. Chem.*— 2010.— V.641, №1-2.— Pp.119-130.
12. Goswami C., Hazarika K.K., Bharali P. Transition metal oxide nanocatalysts for oxygen reduction reaction // *Materials Science for Energy Technologies*.— 2018.— V.1, №2.— Pp.117-128.
13. Trzesniewski B.J., Diaz-Morales O., Vermaas D.A., Longo A., Bras W., Koper M.T.M., Smith W.A. *In situ* observation of active oxygen species in Fe-containing Ni-based oxygen evolution catalysts: the effect of pH on electrochemical activity // *J. Am. Chem. Soc.*— 2015.— V.137, №48.— Pp.15112-15121.
14. Hall D.S., Bock C., MacDougall B.R. The electrochemistry of metallic nickel: oxides, hydroxides, hydrides and alkaline hydrogen evolution // *J. Electrochem. Soc.*— 2013.— V.160, №3.— Pp.235-243.
15. Perez-Alonso F.J., Adan C., Rojas S. Pene M.A., Fierro J.L.G. Ni-Co electrodes prepared by electroless-plating deposition. A study of their electrocatalytic activity for the hydrogen and oxygen evolution reactions // *Int. J. Hydrogen Energy*.— 2015.— V.40, №1.— Pp.51-61.
16. Ganci F., Lombardo S., Sunseri C., Inguanta R. Nanostructured electrodes for hydrogen production in alkaline electrolyzer // *Renew. Energy*.— 2018.— V.123.— Pp.117-124.
17. Shviro M., Polani S., Dunin-Borkowski R.E., Zitoun D. Bifunctional electrocatalysis on Pd-Ni core-shell nanoparticles for hydrogen oxidation reaction in alkaline medium // *Adv. Mater. Interfaces*.— 2018.— V.5, №9.— Pp.1701666.
18. Антропов А.П., Зайцев Н.К., Рябков Е.Д., Яштулов Н.А., Мудракова П.Н. Химико-технологический подход к созданию нановорсистых (ультрадисперсных) каталитически активных материалов // *Тонкие химические технологии*.— 2021.— Т.16, №2.— С.105-112.
19. Yashtulov N.A., Lebedeva M.V., Patrikeev L.N., Zaitcev N.K. New polymer-graphene nanocomposite electrodes with platinum-palladium nanoparticles for chemical power sources // *eXPRESS Polymer Letters*.— 2019.— V.13, №8.— Pp.739-748.
20. Лебедева М.В., Антропов А.П., Рагуткин А.В., Яштулов Н.А. Платиновые нано электрокатализаторы для водородно-воздушных источников энергии // *Computational nanotechnology*. 2020.— Т.7, №1.— С.26-29.
21. Антропов А.П., Рагуткин А.В., Лебедева М.В., Яштулов Н.А. Наноккомпозитные микро мощные альтернативные источники энергии для электронной техники // *Теплоэнергетика*.— 2021.— №1.— С.21-29.
22. Li Q., Aili D., Hjuler H.A., Jensen J.O. High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells.— Springer, 2016.— 561 p.
- base]. *J. Elec. Chem.*, 2010, vol.641, no.1-2.— Pp.119-130.
12. Goswami C., Hazarika K.K., Bharali P. [Transition metal oxide nanocatalysts for oxygen reduction reaction]. *Materials Science for Energy Technologies*, 2018, vol.1, no.2, pp.117-128.
13. Trzesniewski B.J., Diaz-Morales O., Vermaas D.A., Longo A., Bras W., Koper M.T.M., Smith W.A. [*In situ* observation of active oxygen species in Fe-containing Ni-based oxygen evolution catalysts: the effect of pH on electrochemical activity]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, vol.137, no.48, pp.15112-15121.
14. Hall D.S., Bock C., MacDougall B.R. [The electrochemistry of metallic nickel: oxides, hydroxides, hydrides and alkaline hydrogen evolution]. *J. Electrochem. Soc.*, 2013, vol.160, no.3, pp.235-243.
15. Perez-Alonso F.J., Adan C., Rojas S. Pene M.A., Fierro J.L.G. [Ni-Co electrodes prepared by electroless-plating deposition. A study of their electrocatalytic activity for the hydrogen and oxygen evolution reactions]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015, vol.40, no.1, pp.51-61.
16. Ganci F., Lombardo S., Sunseri C., Inguanta R. [Nanostructured electrodes for hydrogen production in alkaline electrolyzer]. *Renew. Energy*, 2018, vol.123, pp.117-124.
17. Shviro M., Polani S., Dunin-Borkowski R.E., Zitoun D. [Bifunctional electrocatalysis on Pd-Ni core-shell nanoparticles for hydrogen oxidation reaction in alkaline medium]. *Adv. Mater. Interfaces*, 2018, vol.5, no.9, pp.1701666.
18. Антропов А.П., Зайцев Н.К., Рябков Е.Д., Яштулов Н.А., Мудракова П.Н. *Химико-технологический подход к созданию нановорсистых (ультрадисперсных) каталитически активных материалов* [Manufacturing of nanopillar (ultra-dispersed) catalytically active materials through chemical engineering]. *Tonkiye khimicheskiye tekhnologii* [Fine chemical technologies], 2021, vol.16, no.2, pp.105-112.
19. Yashtulov N.A., Lebedeva M.V., Patrikeev L.N., Zaitcev N.K. [New polymer-graphene nanocomposite electrodes with platinum-palladium nanoparticles for chemical power sources]. *eXPRESS Polymer Letters*, 2019, vol.13, no.8, pp.739-748.
20. Lebedeva M.V., Antropov A.P., Ragutkin A.V., Yashtulov N.A. *Platinovyye nano elektrokatalizatory dlya vodorodno-vozdushnykh istochnikov energii* [Platinum nanoelectrocatalysts for hydrogen-air energy sources]. *Computational nanotechnology*, 2020, vol.7, no.1, pp.26-29.
21. Antropov A.P., Ragutkin A.V., Lebedeva M.V., Yashtulov N.A. [Nanocomposite micropower alternative power sources for electronic technology]. *Thermal Engineering*, 2021, vol.68, no.1, pp.17-24.
22. Li Q., Aili D., Hjuler H.A., Jensen J.O. [High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells]. Springer, 2016, 561 p.

С. О. Карабаев (д.х.н., проф.) ¹, И. П. Гайнуллина (к.х.н., доц.) ¹, И. М. Локшина (к.х.н., доц.) ^{1*},
А. К. Джунушалиева (ст. преп.) ¹, С. В. Луговская (д.н., доц.) ², Д. Р. Киреева (к.х.н., с.н.с.) ³

ПОВЕРХНОСТНЫЕ И СОЛЬВАТАЦИОННЫЕ ИЗБЫТКИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ДИСПЕРГИРОВАННОЙ ГУМИНОВОЙ КИСЛОТЕ, ВЫДЕЛЕННОЙ ИЗ БУРОГО УГЛЯ

¹ Кыргызский национальный университет им. Жусупа Баласагына, кафедра физической и коллоидной химии,
*кафедра органической химии и образовательных технологий

720033, Кыргызстан, г. Бишкек, ул. Абдумомунова, 328; e-mail: karabaev_s@mail.ru

² Ариэльский университет, инженерный факультет

47700, Израиль, г. Ариэль, научный парк, e-mail: svetlanalu@ariel.il

³ Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, лаборатория биоорганической химии и катализа
450054, г. Уфа, пр. Октября 71; e-mail: hetcom@anrb.ru

S. O. Karabaev ¹, I. P. Gainullina ¹, I. M. Lokshina ¹,
A. K. Dzhunushalieva ¹, S. V. Lugovskaya ², D. R. Kireeva ³

SURFACE AND SOLVATION EXCESSES OF HEAVY METAL IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS ON DISPERSED HUMIC ACID EXTRACTED FROM BROWN COAL

¹ Kyrgyz National University named after Jusup Balasagyn

238, Abdymomunova Str., 720000, Bishkek, Kyrgyzstan; e-mail: karabaev_s@mail.ru

² Ariel University

Science Park, Ariel, 47700, Israel; e-mail: svetlanalu@ariel.il

³ Ufa Institute of Chemistry of Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences
71, Prospekt Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia; ph. (347)2355677, e-mail: hetcom@anrb.ru

Исследована изотермическая адсорбция ионов тяжелых металлов из водных растворов на дисперсном образце гуминовой кислоты в твердой фазе. Рассмотрено влияние селективной сольватации ионов тяжелых металлов на реакционные центры структурной единицы супрамолекулы дисперсной гуминовой кислоты в водно-электролитных растворах заданного состава. По данным о предельных значениях поверхностных и сольватационных избытков дана размерная оценка комплекса структурной единицы супрамолекулы дисперсной гуминовой кислоты с ионами тяжелых металлов в растворе.

Ключевые слова: адсорбция; диспергированная гуминовая кислота; ионы тяжелых металлов; нулевые коэффициенты активности; поверхностные и сольватационные избытки; размерный эффект; растворимость.

The isothermal adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions on a dispersed sample of humic acid in the solid phase has been studied. The effects of selective solvation of heavy metal ions on the reaction centers of the structural unit of the supramolecule of dispersed humic acid in water-electrolyte solutions of a given composition are considered. According to the data on the limiting values of surface and solvation excesses a dimensional estimate of the complex of the structural unit of the supramolecule of dispersed humic acid with heavy metal ions in solution is given.

Key words: adsorption; dispersed humic acid; heavy metal ions; size effect; solubility; surface and solvation excesses; zero activity coefficients.

Дата поступления 19.05.21

The establishment of a heterogeneous equilibrium at the humic acid – aqueous solution of an asymmetric electrolyte interface is accompanied by two coupled processes. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions on a macromolecule in the solid phase and selective solvation of charged particles on the reaction centers of the structural unit of a supermolecule of dispersed humic acid dissolved in the liquid phase. The quantitative characteristics of these processes, under equilibrium conditions, are surface and solvation excesses. The theory and practice of ion-exchange adsorption from solutions on solid adsorbents is described in ¹. It is shown that to calculate the relative surface excess (adsorption) of ions, the following relation can be used (1):

$$a = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \cdot 1000, \quad (1)$$

where a – adsorption value, mmol/g;
 C_0 and C_e – initial and final (equilibrium) concentrations of adsorbate, mol/l;
 V – solution volume, l;
 m – mass of adsorbent, g;
 1000 – the conversion factor used to get the data to be expressed in mmol/g.

For non-electrolyte solutions, in which the admissible chemical reactions are homo- and hetero-association reactions, the value of the solvation excess is determined by the reference relation (2) ²:

$$\left(\frac{d \lg y_k}{d \lg a_i} \right)_{T,P,a_l} = -G_{i(j)}^k, \quad (2)$$

where $G_{i(j)}^k$ – solvation excess of a particle of type i over a particle of type j in the solvation environment of particles of type k ;

y_k – rational coefficient of activity of a particle of sort k ;
 a_i – activity of a particle of type i ;
 T – temperature; P – pressure;
 $l = i, l = j$.

The physical meaning of the solvation excess of an i -particle over j in the environment of a mole of particles of type k is determined by the relation (3):

$$G_{i(j)}^k = \frac{N_i}{V} \cdot \int_0^{r_C} (\rho_{ki} - \rho_{kj}) \cdot 4\pi r^2 dr, \quad (3)$$

where r_C – molecular correlation radius;
 N_i – number of particles of type i in volume V ;
 $\rho_{ki}(\rho_{kj})$ – radial distribution function.

If the central particle k is a macromolecule, then equation (2) is also applicable due to the thermodynamic definition of the concepts of chemical potential and activity coefficient of supramolecules ³. For example, for aqueous solutions of urea, saturated with the structural unit of a supermolecule of dispersed humic acid ², the reference relation (2) was written in the form of equation (4):

$$\left(\frac{d \lg y_{GKd}^0}{d \lg a_m} \right)_{T,P,a_{GKd}} = -G_{m(w)}^{GKd}, \quad (4)$$

where $G_{m(w)}^{GKd}$ – solvation excess of urea over water on a structural unit of a supermolecule of dispersed humic acid in solution;

y_{GKd}^0 – zero activity coefficient of a structural unit over a molecule of dispersed humic acid;
 a_m – activity of urea in aqueous solution.

Relation (2), taking into account identity (3), establishes a connection between thermodynamic quantities (left side) and radial distribution functions (right side) used in statistical thermodynamics. Moreover, from the standpoint of statistical thermodynamics, the correctness of the problem of calculating the quantity is not associated with whether the particles i, j, k have a charge or not ⁴. In this regard, for water-electrolyte solutions of a given stoichiometric composition, saturated with the structural unit of the supermolecule of dispersed humic acid ⁵, it is easy to obtain the expression:

$$\frac{1}{\nu} \cdot \left(\frac{d \lg y_{GKd}^0}{d \lg a_{\pm}} \right)_{T,P,a_{GKd}} = -\frac{1}{\nu_{z+}} \cdot G_{M^{z+}(w)}^{GKd} = -\frac{1}{\nu_{z-}} \cdot G_{A^{z-}(w)}^{GKd}, \quad (5)$$

where $G_{M^{z+}(w)}^{GKd}$ ($G_{A^{z-}(w)}^{GKd}$) – solvation excess of ion over water on the reaction centers of the structural unit over the dispersed humic acid molecule;

y_{GKd}^0 – zero activity coefficient of the structural unit of the supermolecule of dispersed humic acid;
 $a_{\pm}$ – average electrolyte activity $M_{z+}A_{z-}$;
 $\nu = (\nu_{z+} \nu_{z-})$ – stoichiometric coefficients.

For aqueous solutions of heavy metal ions ($M^{2+} = Cu^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}$), saturated with a structural unit of a supermolecule of dispersed humic acid (GKd), equation (5) takes the form:

$$G_{M^{2+}}^{GKd} = -\frac{1}{3} \left(\frac{d \lg y_{GKd}^0}{d \lg a_{\pm}} \right)_{T,P,a_{GKd}} \quad (6)$$

In equation (6), the value of the solvation excess of ion over water on the structural unit of

the supramolecule of dispersed humic acid is an analogue of the binding parameter of small ions on the macromolecule in the liquid phase, which is widely used in biothermodynamics to describe complex equilibria ⁶.

This work is devoted to the characterization of the adsorption and solvation properties of a dispersed sample of humic acid in aqueous solutions of heavy metal ions and estimation of the size effect of the complex of the structural unit of the supramolecule of dispersed humic acid with heavy metal ions in an aqueous solution.

Experiment

In the work, we used humic acid (GK), extracted from brown coal from the Kara-Keche deposit (Kyrgyzstan) according to the Orlov method ⁷. The ash content of the preparation was 10.70% and the moisture content was 3.63%. According to the data on elemental composition, atomic ratios, using Van Krevelen diagrams, it was concluded that the initial GK sample corresponds to the averaged complex of characteristic features for humic acids extracted from brown coals ⁸. Dispersed humic acid (GKd), which is the main object of this study, was obtained by mechanochemical treatment of the initial GK sample in a ball mill. Note that in order to avoid contamination of the final object with metals, grinding balls and an agate beaker were chosen. Milling was carried out at 300 rpm for 3 minutes. The local macroelement composition (C, O, N) at different points on the surface of dispersed humic acid, in contrast to the initial sample, is practically the same, which indicates the homogeneity of the studied sorbent powder. The surface of the particles of dispersed humic acid is flat, not permeated with pores and capillaries, and there are no roughnesses of any kind. The sample is characterized by the presence of condensed aromatic systems, aliphatic and alicyclic hydrocarbon groups, and oxygen-containing functional groups. As a result of the mechanochemical destruction of the aromatic

framework of the carbon matrix of humic acid, the relative amount of all functional groups in relation to the relative amount of aromatic polyconjugated systems increased markedly for the dispersed sample ⁹.

Heterogeneous equilibrium in an aqueous solution of an asymmetric electrolyte system (CuCl_2 , NiCl_2 , CdCl_2) – the dispersed humic acid in the solid phase was set in a dry – air thermostat at 298 °K for 24 hours. The mass of the adsorbent in all cases was 0.1 g, and the volume of the solution was 50 ml. In this case, the first 2 hours of the phase were mixed every 10 minutes. After the establishment of heterogeneous equilibrium, the water-electrolyte solution, saturated with the structural unit of the supermolecule of dispersed humic acid, was separated from the sorbent in the solid phase using a syringe filter with pore sizes of 1–5 μm . The resulting liquid phase (filtrate) was analyzed for changes in the concentration of heavy metal ions, pH after adsorption on a solid adsorbent. The concentration of heavy metal ions in solutions was determined by trilonometric titration. The acidity of water-electrolyte solutions saturated with the structural unit of the supermolecule of dispersed humic acid was measured by the EMF method using a galvanic pair, a glass electrode with a hydrogen function and a saturated silver chloride electrode. At this pH-metric electrodes previously calibrated by standard buffer solutions ¹⁰. Experimental data on equilibrium concentrations of heavy metal ions, pH of water-electrolyte solutions before and after adsorption on dispersed humic acid in the solid phase are given in Tab. 1.

From Tab. 1, you can see a significant decrease in the pH of water-electrolyte solutions after the adsorption of charged particles on a solid adsorbent. The obtained result indicates the ion-exchange adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions on the acidic functional groups of dispersed humic acid in the solid phase. Obviously, these are, first of all, the carboxyl groups of the polyelectrolyte ⁹.

Table 1
Concentrations of heavy metal ions, pH of water-electrolyte solutions before and after adsorption on a dispersed sample of humic acid in a solid phase at 298 °K

$C_0^{M^{2+}}$ (mol/l)	$\text{H}_2\text{O}-\text{CuCl}_2$			$\text{H}_2\text{O}-\text{NiCl}_2$			$\text{H}_2\text{O}-\text{CdCl}_2$		
	pH ⁰	pH ^e	$C_e^{\text{Cu}^{2+}} \cdot 10^2$, mol/l	pH ⁰	pH ^e	$C_e^{\text{Ni}^{2+}} \cdot 10^2$, mol/l	pH ⁰	pH ^e	$C_e^{\text{Cd}^{2+}} \cdot 10^2$, mol/l
0.0010	5.5	3.1	0.06±0.01	6.4	3.5	0.08±0.01	6.4	3.4	0.08±0.01
0.0050	5.0	2.9	0.44±0.04	6.0	3.2	0.48±0.05	6.4	3.2	0.44±0.04
0.0100	4.8	2.8	0.93±0.09	6.1	3.1	0.96±0.10	6.4	3.1	0.92±0.09
0.0200	4.6	2.7	1.92±0.19	6.0	3.1	1.94±0.19	6.3	3.1	1.92±0.19
0.0300	4.4	2.7	2.91±0.29	6.0	3.0	2.92±0.29	6.1	3.0	2.92±0.29
0.0400	4.3	2.7	3.90±0.39	6.1	3.0	3.91±0.39	6.2	3.0	3.92±0.39

The solubility of the structural unit of the supramolecule of dispersed humic acid in an aqueous electrolyte solution of a given composition was determined spectrophotometrically at a wavelength of 340 nm. The data obtained were used to calculate the zero activity coefficients of the structural unit of the supramolecule of dispersed humic acid in the investigated water-electrolyte solutions according to the equation ¹¹:

$$\lg y_{GKd}^0 = \lg \frac{C_{GKd}^{sat.}(w)}{C_{GKd}^{sat.}(w-el)}, \quad (7)$$

where $C_{GKd}^{sat.}(w)$ – solubility of a structural unit of a supramolecule of dispersed humic acid in water, g/l;

$C_{GKd}^{sat.}(w-el)$ – solubility of a structural unit of a supramolecule of dispersed humic acid in a water-electrolyte solution of a given composition, g/l;

by the normalization condition = 1 at $a_w = 1$ (in pure water).

The calculation results are shown in Tab. 2. There are also presented the values of both the average activities and the average activity coefficients of the studied asymmetric electrolytes, obtained by the second approximation of the Debye-Huckel theory in the form of the Guntelberg equation ¹².

Tab. 2 shows that with an increase in the concentration of heavy metal chlorides in aqueous solutions, the structural unit of the supramolecule of dispersed humic acid in the liquid phase stabilizes, since the logarithms of the zero activity coefficients of the polyelectrolyte decrease. However, the dependence of (MCl_2) on the composition of the water-electrolyte solution indicates the manifestation of the effects of selective solvation in the systems under study ¹¹.

The data in Tab. 1 and 2 were the basis for further calculations of the surface and solvation excess of heavy metal ions at the reaction centers of dispersed humic acid in the solid phase, a structural unit of a supermolecule in solution.

Results and discussion

Using the data in Tab. 1, according to equation (1), the surface excesses (adsorption) of heavy metal ions from aqueous solutions on dispersed humic acid in the solid phase were calculated. The calculation results are shown in Fig. 1.

Table 2

Zero activity coefficients of the structural unit of the supramolecule of dispersed humic acid in water-electrolyte solutions at 298 °K

C_{MCl_2} , mol/l	$\lg y_{\pm}$	$\lg a_{\pm}$	$\lg y_{GKd}^0 (CuCl_2)$	$\lg y_{GKd}^0 (NiCl_2)$	$\lg y_{GKd}^0 (CdCl_2)$
0.0010	-0.053	-2.852	0.071±0.007	0.097±0.010	0.084±0.008
0.0050	-0.132	-2.211	0.071±0.007	0.097±0.010	0.115±0.012
0.0100	-0.177	-1.949	-0.051±0.005	-0.028±0.003	0.097±0.010
0.0200	-0.199	-1.698	-0.146±0.015	-0.061±0.006	0.084±0.008
0.0300	-0.234	-1.556	-0.237±0.024	-0.176±0.018	0.050±0.005
0.0400	-0.261	-1.458	-0.296±0.030	-0.235±0.024	0.066±0.007

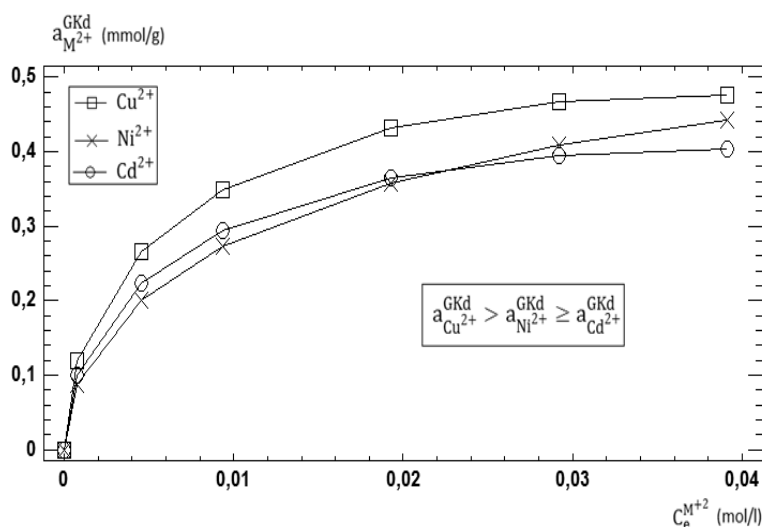


Fig. 1. Isotherms of adsorption of heavy metal ions from water solutions on dispersed humic acid in solid phase at 298 °K

It is easy to see that Langmuir-type adsorption isotherms are observed. In this case, the values of adsorption of heavy ions from aqueous solutions on a dispersed sample of humic acid in all considered cases are arranged in a row, similar to the row for the stability constants of acetate complexes of copper (II), nickel (II), cadmium (II) ions ¹³. Thus, the adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions on dispersed humic acid in the solid phase is provided mainly by the surface carboxyl groups of the sorbent.

To calculate the solvation excesses, the logarithms of the zero activity coefficients of the structural unit of the supramolecule of dispersed humic acid (Tab. 2) were described by the method of nonlinear regression by quadratic functions of the average activity of the electrolyte in solution. By analytical differentiation of the obtained polynomials, according to equation (6), we calculated the solvation excess of heavy metal ions over water on the structural unit of the supramolecule of dispersed humic acid in solution. The results of calculations of solvation excesses are shown in Fig. 2 depending on the equilibrium concentrations of heavy metal ions in solution.

Fig. 2 shows that the isotherms of solvation excess of heavy metal ions over water on the structural unit of the supramolecule of dispersed humic acid are positive and increase with increasing equilibrium concentrations of charged particles in solution. The obtained result suggests that the formation of solvation excess is provided by the predominant filling of the reaction centers of the structural unit of the supramolecule of dispersed humic acid with heavy metal ions in a water-electrolyte solution of a given composition. In this case, the values of

solvation excesses are arranged in a row similar to the row for the stability constants of acetate complexes of copper (II), nickel (II), cadmium (II) ions ¹³.

According to the theory ^{2,5}, the radius of the structural unit of the supramolecule of dispersed humic acid, the reaction centers of which are maximally filled with heavy metal ions in the solution, can be written as the ratio:

$$r_{M^{2+}}^{GKd} = \sqrt{\frac{S_{GKd}^{\infty} \cdot G_{M^{2+}}^{GKd}(\infty)}{4\pi N_A \cdot a_{M^{2+}}^{GKd}(\infty)}}, \quad (8)$$

where $r_{M^{2+}}^{GKd}$ – the radius of the structural unit of the supramolecule of dispersed humic acid in solution with the maximum filling of its reaction centers with heavy metal ions;

$G_{M^{2+}}^{GKd}(\infty)$ – limiting solvation excess of a

heavy metal ion over water on the structural unit of the supramolecule of dispersed humic acid in solution;

$a_{M^{2+}}^{GKd}(\infty)$ – limiting adsorption of a heavy

metal ion from a solution on dispersed humic acid in the solid phase;

S_{GKd}^{∞} – the limiting value of the specific surface area of the dispersed humic acid in the solid phase;

N_A – Avogadro's number.

In equation (8), the limiting value of the solvation excess $G_{M^{2+}}^{GKd}(\infty)$ is provided by the maximum saturation of the reaction centers of the structural unit above the dispersed humic acid molecule with heavy metal ions in solution. For this value ($G_{M^{2+}}^{GKd}(\infty)$), by analogy with the Scatchard equation ⁶, we can write the expression:

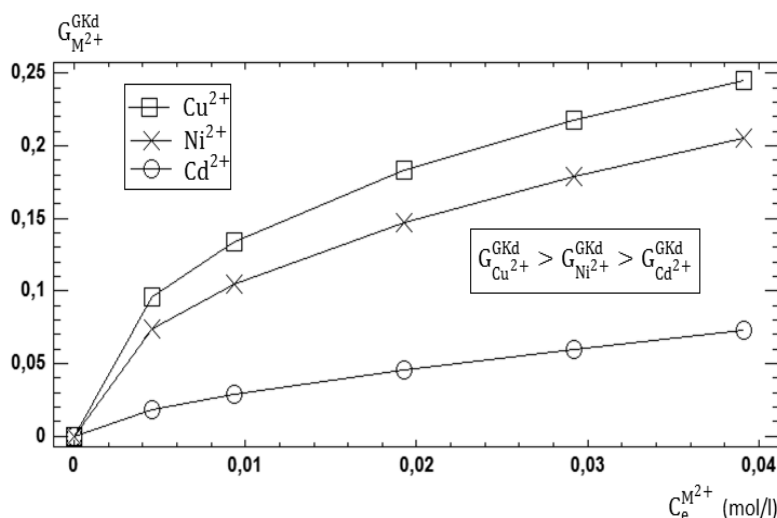


Fig. 2. Isotherms of the solvation excess of heavy metal ions over water on the structural unit of the supramolecule of dispersed humic acid in solution at 298 °K

$$\frac{G_{M^{2+}}^{GKd}}{C_e^{M^{2+}}} = G_{M^{2+}}^{GKd}(\infty) \cdot K - K \cdot G_{M^{2+}}^{GKd}, \quad (9)$$

where K – the constant of binding of a doubly charged ion at the reaction center by a structural unit of a supramolecule of dispersed humic acid in a solution;

$C_e^{M^{2+}}$ – equilibrium concentration of a heavy metal ion in solution;

$G_{M^{2+}}^{GKd}$ – solvation excess of an ion on a structural unit per molecule of dispersed humic acid in a water-electrolyte solution of a given composition.

Limit value of adsorption $a_{M^{2+}}^{GKd}(\infty)$, obviously, it is also due to the maximum filling of the sorbent surface in the solid phase with metal ions from the solution. To calculate this value ($a_{M^{2+}}^{GKd}(\infty)$) the Langmuir equation ¹⁴ was used in the form of the ratio:

$$\frac{a_{M^{2+}}^{GKd}}{C_e^{M^{2+}}} = a_{M^{2+}}^{GKd}(\infty) \cdot K' - K' \cdot a_{M^{2+}}^{GKd}, \quad (10)$$

where K' – constant of adsorption equilibrium;

$C_e^{M^{2+}}$ – equilibrium concentration of a heavy metal ion in solution;

$a_{M^{2+}}^{GKd}$ – adsorption of a heavy metal ion from a water-electrolyte solution of a given composition on dispersed humic acid in a solid phase.

Note that surface and solvation excesses by their nature are excess thermodynamic quantities ¹⁵, the use of which to describe equilibria in homogeneous and heterogeneous systems ^{6,16,17}

is associated with the use of the law of mass action. This explains the uniformity of equations (9), (10).

Tab. 4 shows the values of all limiting values that are on the right side of equation (9). The size of the limiting area (S_{GKd}^{∞}), occupied by the supramolecule of dispersed humic acid, was obtained by the adsorption method, using a ferric cation as a probe particle ¹⁸. To calculate the limiting values of surface and solvation excesses, the experimental data in Fig. 1 and 2 are considered in the coordinates of equations (9) and (10). The corresponding linear regression equations (k_{corr} is 0.98) are shown in Tab. 4. There are also given the radii ($r_{M^{2+}}^{GKd}$) complex particles of the structural unit of the supramolecule of dispersed humic acid with heavy metal ions in aqueous solutions, calculated according to equation (8).

Tab. 4 shows that in all cases the sizes of the complexes of the structural unit of the supramolecule of dispersed humic acid with heavy metal ions in solution ($r_{M^{2+}}^{GKd}$) are less than one nanometer. Thus, when a heterogeneous equilibrium is established between the investigated sample of dispersed humic acid in the solid phase and an aqueous solution of an asymmetric electrolyte, as a result of the effects of solvation selectivity, true weakly acid solutions of complex compounds of small-sized structural units of the polyelectrolyte supramolecule with heavy metal ions are formed.

Table 4

Radii of complexes of the structural unit of the supramolecule of dispersed humic acid with heavy metal ions in aqueous solutions at 298 °K

Ion	Linear regression equations	S_{GKd}^{∞} , m ² /g	$a_{M^{2+}}^{GKd}(\infty)$, mmol/g	$G_{M^{2+}}^{GKd}(\infty)$	$r_{M^{2+}}^{GKd}$, nm
Cu ²⁺	$\frac{G_{Cu^{2+}}^{GKd}}{C_e^{Cu^{2+}}} = 20.8 - 72.8 \cdot G_{Cu^{2+}}^{GKd}$	315.9	0.54±0.05	0.32±0.03	0.16±0.02
	$\frac{a_{Cu^{2+}}^{GKd}}{C_e^{Cu^{2+}}} = 137.3 - 254.3 \cdot a_{Cu^{2+}}^{GKd}$				
Ni ²⁺	$\frac{G_{Ni^{2+}}^{GKd}}{C_e^{Ni^{2+}}} = 32.8 - 149.1 \cdot G_{Ni^{2+}}^{GKd}$	315.9	0.49±0.05	0.30±0.03	0.16±0.02
	$\frac{a_{Ni^{2+}}^{GKd}}{C_e^{Ni^{2+}}} = 145.7 - 297.3 \cdot a_{Ni^{2+}}^{GKd}$				
Cd ²⁺	$\frac{G_{Cd^{2+}}^{GKd}}{C_e^{Cd^{2+}}} = 13.7 - 151.8 \cdot G_{Cd^{2+}}^{GKd}$	315.9	0.44±0.04	0.11±0.01	0.10±0.01
	$\frac{a_{Cd^{2+}}^{GKd}}{C_e^{Cd^{2+}}} = 151.7 - 344.7 \cdot a_{Cd^{2+}}^{GKd}$				

Литература

1. Parfitt G.D., Rochester C.H. Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface.— London, New York: Academic Press, 1983.— 416 p.
2. Karabaev S., Gainullina I., Harchenko A., Satarova M., Lugovskoy S., Pendin A. Solvation Excess of Urea over Water in Humic Acid in Three-Component Solutions Saturated with the Biopolymer // *Journal of Solution Chemistry*.— 2012.— V.41, №6.— Pp.1013-1019.
3. Русанов А. И. Лекции по термодинамике поверхностей.— СПб.: Издательство «Лань», 2013.— 237 с.
4. Hill T. L. Thermodynamics of small systems. P.1.— New York: Benjamin, 1963.— 171 p.
5. Пендин А.А., Леонтьевская П.К. Поверхностные свойства водных растворов сильных электролитов и их высаливающее (всаливающее) действие // *Журнал физической химии*.— 2000.— Т.74, №10.— С.1792-1797
6. Edsall, J.T., Gutfreund H. Biothermodynamics: The Study of Biochemical Processes at Equilibrium. New York: Wiley, 1983.— 262 с.
7. Орлов Д.С. Химия почв.— М.: Изд-во МГУ, 1992.— 400 с.
8. Перминова И. В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: дис. ... докт. хим. наук.— М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 2000.— 360 с.
9. Karabaev S., Kharchenko A., Lokshina I., Gainullina I., Dzhunushalieva A., Lugovskoy S., Pendin A. Physical And Chemical Characterization Of Raw And Mechanochemically Treated Humine And Humic Acid From Brown Coals // *Diffusion And Defect Data. Pt A Defect And Diffusion Forum*.— 2015.— V.364.— Pp.18-26.
10. Bates R.G. Solute-Solvent Interactions.— New York: Marcel Dekker, 1969.— P.45.
11. Gordon J.E. The Organic Chemistry of Electrolyte Solutions.— New York: Wiley&Sons, 1975.— 712 p.
12. Harned H.S., Owen B.B. The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions.— New York, 1950.— 756 p.
13. Химическая энциклопедия в 5-ти томах / Под ред. И. Л. Кнунянц.— М.: Издательство «Советская энциклопедия», 1988-1998.
14. Adamson A.W. Physical chemistry of surfaces.— Chichester: John Wiley & Sons, 1990.— 698 p.
15. Prigogine I., Defay R. Chemical Thermodynamics.— London-New, York-Toronto: Longman Green and Co., 1954.— 533 p.
16. Evans D.F., Mitchell D.J., Ninham B.W. Ion Binding and Dressed Micelles // *The Journal of Physical Chemistry*.— 1984.— V.88, №25.— Pp.6344-6348.
17. Русанов А.И., Куни Ф.М., Шчекин А.К. Точечные избытки в теории обычных и мицеллярных растворов // *Журнал физической химии*.— 2009.— Т.83, №2.— С.290-298.
18. Никольский Б. П., Пальчевский В. В., Пендин А. А., Якубов Х. М. Оксредметрия.— Л.: Химия, 1975.— 304 с.

References

1. Parfitt G.D., Rochester C.H. [Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface]. London, New York, Academic Press, 1983, 416 p.
2. Karabaev S., Gainullina I., Harchenko A., Satarova M., Lugovskoy S., Pendin A. [Solvation Excess of Urea over Water in Humic Acid in Three-Component Solutions Saturated with the Biopolymer]. *Journal of Solution Chemistry*, 2012, vol.41, no.6, pp.1013-1019.
3. Rusanov A.I. *Leksii po termodinamike poverkhnostey* [Lectures on surface thermodynamics]. St. Petersburg, Lan Publ., 2013, 237 p.
4. Hill T. L. [Thermodynamics of small systems. Part 1]. New York, Benjamin, 1963, 171 p.
5. Pendin A.A., Leont'evskaya P.K. [The Surface Properties Of Aqueous Solutions Of Strong Electrolytes And Their Salting Out (Salting In) Action]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2000, vol.74, no.10, pp.1626-1631
6. Edsall, J.T., Gutfreund H. [Biothermodynamics: The Study of Biochemical Processes at Equilibrium]. New York, Wiley, 1983, 262 p.
7. Orlov D.C. *Khimiya pochv* [Chemistry of Soils]. Moscow, Lomonosov Moscow State University Publ., 1992, 400 p.
8. Perminova I.V. *Analiz, klassifikatsiya i prognoz svoystv gumusovykh kislot. Diss. dokt. khim. nauk* [Analysis, classification and prognosis of humic acid properties. Dr. Chem. Sci. Diss.]. Moscow, Lomonosov Moscow State University, 2000, 360 p.
9. Karabaev S., Kharchenko A., Lokshina I., Gainullina I., Dzhunushalieva A., Lugovskoy S., Pendin A. [Physical And Chemical Characterization Of Raw And Mechanochemically Treated Humine And Humic Acid From Brown Coals]. *Diffusion And Defect Data. Pt A Defect And Diffusion Forum*, 2015, vol.364, pp.18-26.
10. Bates R.G. [Solute-Solvent Interactions]. New York, Marcel Dekker, 1969, p.45.
11. Gordon J.E. [The Organic Chemistry of Electrolyte Solutions]. New York, Wiley&Sons, 1975, 712 p.
12. Harned H.S., Owen B.B. [The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions]. New York, 1950, 756 p.
13. Knunyants I.L. [Chemical encyclopedia in 5 volumes]. Moscow, Soviet Encyclopedia, 1988.
14. Adamson A.W. [Physical chemistry of surfaces]. Chichester, John Wiley & Sons, 1990, 698 p.
15. Prigogine I., Defay R. [Chemical Thermodynamics]. London, Longman Green and Co., 1954, 533 p.
16. Evans D.F., Mitchell D.J., Ninham B.W. [Ion Binding and Dressed Micelles]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1984, vol.88, no.25, pp.6344-6348.
17. Rusanov A.I., Kuni F.M., Shchekin A.K. [Point Excesses In The Theory Of Ordinary And Micellar Solutions]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2009, vol.83, no.2, pp.223-230.
18. Nikol'skiy B. P., Pal'chevskiy V. V., Pendin A. A., Yakubov X. M. *Oksredmetriya* [Oxredmetry]. Leningrad, Khimiya Publ., 1975, 304 p.