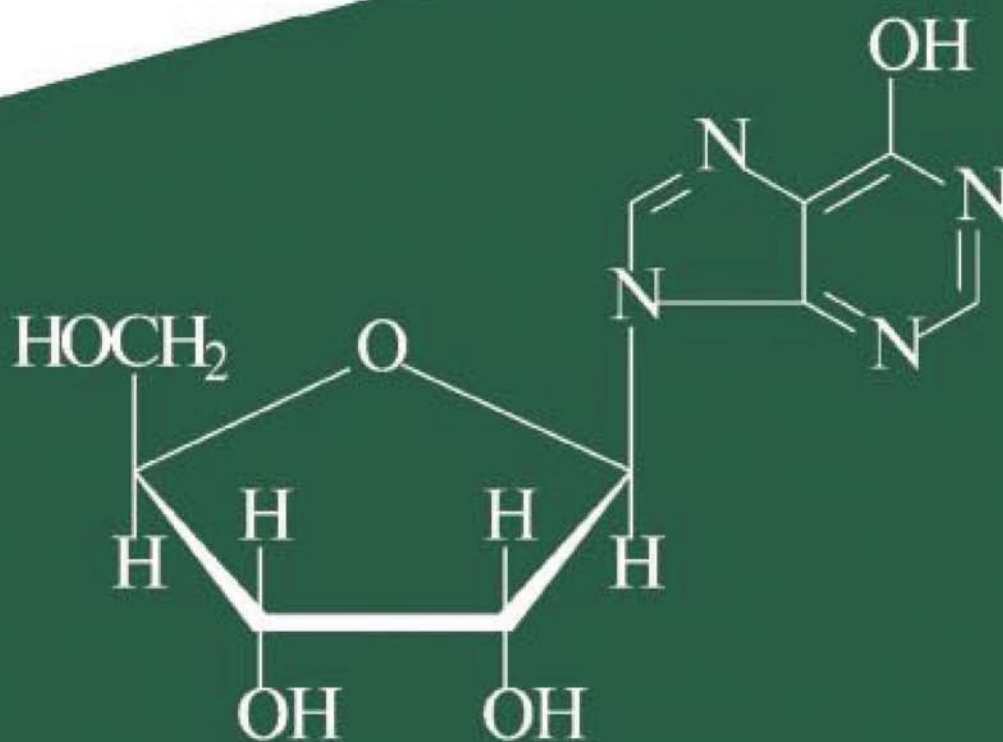




ISSN 0869-8406

БАШКИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ



Том 29 №3 2022

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

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

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

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

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

ЧУПАХИН Олег Николаевич – академик РАН, доктор химических наук, профессор 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 Ивановского государственного химико-технологического университета, г. Иваново

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

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

ВАЛИТОВ Раиль Бакирович – член-корреспондент Академии наук Республики Башкортостан, доктор технических наук, профессор 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 Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа

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

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

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

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

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

ТАБИТОВ 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)

ISSN 0869-8406

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» ВАК РФ по следующим специальностям и отраслям науки:

1.4.1. Неорганическая химия (химические науки),

1.4.2. Аналитическая химия (химические науки),

1.4.3. Органическая химия (технические науки),

1.4.3. Органическая химия (химические науки),

1.4.9. Биоорганическая химия (химические науки),

1.4.12. Нефтехимия (технические науки),

1.4.12. Нефтехимия (химические науки),

2.6.10. Технология органических веществ (технические науки),

2.6.10. Технология органических веществ (химические науки),

2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ (технические науки),

2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий (технические науки)

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

Сайт журнала: **www.bcj.rusoil.net**.

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

Адрес редакции: 450064, 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 30.09.2022. Дата выхода в свет 10.10.2022.

Формат 60x84 ¹/₈. Усл. печ. л. 12,5. Тираж 500 экз. Заказ №139.

Содержание

Contents

Раздел 1.4.3.

Аюбов И. Г., Гаджиева Г. Э.
**Реакция Дильса-Альдера
в синтезе терпенов и их производных**

Бабаев Э. Р.
**Смазочно-охлаждающие жидкости:
свойства и методы применения**

Розит Г. А., Клен Е. Э., Халиуллин Ф. А.
**Исследование строения тиагетансодержащих
2-[5-бром-2,4-дигидро-3-оксо-1,2,4-триазол-4]-уксусных
кислот и их солей методом ИК-спектроскопии**

Шапенова Д. С.
**RH-Катализируемое аллилирование
этил-2-амино-4-метилтиазол-5-карбоксилата**

Егоров В. А., Хасанова Л. С., Гималова Ф. А.,
Зигандарова Р. Х., Мифтахов М. С.
**Новые хлорсодержащие цикlopентеновые блоки
для кросс-сопряженных цикlopентеновых простагландин**

Загитов В. В., Востриков Н. С.
**Синтез метилового эфира ($\pm$)-16-(m -хлорфенокси)-
17,18,19,20-тетранор-5Z,13E-Простадиевой кислоты метил эстера**

Игнатишина М. Г., Климова В. О.,
Шахмаев Р. Н., Зорин В. В.
**Стереонаправленный синтез этил
(2E,4Z)-4-бензилден-6-(триметилсилил)-
гекс-2-ен-5-иноата**

Шепилова С. О., Клен Е. Э., Халиуллин Ф. А.
**Исследование строения 5-аминозамещенных
3-бром-4-нитро-1-(тиетанил-3)-1H-пиразолов
методом ИК-спектроскопии**

Раздел 1.4.1.

Павлова И. Н., Травкина О. С.,
Хайруллина Д. Л., Кутепов Б. И.
**Гранулированный цеолит LSX в Li-форме
для процессов адсорбционной осушки
и очистки газов от CO₂**

Раздел 1.4.2

Дуйшеналиев Н. К., Хасанова С. Р., Кудашкина Н. В.,
Мураталиева А. Д., Булгаков Т. В.,
Сулейманова Д. Р., Андресова П. А.
**Исследование липофильной фракции травы *Artemisia
annua* L. (*Rosaceae*) методом газовой хроматографии
с масс-спектрометрическим детектированием**

Органическая химия

- 5 Ayyubov I. H., Hajiyeva G. E.
**Diels-Alder Reactions in the Synthesis
of Terpenes and its Derivatives**
- 11 Babayev E. R.
Cutting Fluids: Properties and Applications
- 20 Rosit G. A., Klen E. E., Khaliullin F. A.
**Investigation of the Structure of Thietane-Containing
2-[5-Bromo-2,4-Dihydro-3-Oxo-1,2,4-Triazolyl-4]Acetic Acid
and their Salts by IR Spectroscopy**
- 24 Shapenova D. S.
**RH-Catalyzed Allylation
of Ethyl 2-Amino-4-Methylthiazole-5-Carboxylate**
- 28 Egorov V. A., Khasanova L. S., F. A. Gimalova,
R. Kh. Zigandarova, M. S. Miftakhov
**New Chlorine Containing Cyclopentenone Blocks
for Cross-Coupled Cyclopentenone Prostaglandins**
- 33 Zagitov V. V., Vostrikov N. S.
**Synthesis of ($\pm$)-9-Oxo-16-(3-Chlorophenoxy)-
17,18,19,20-Tetranor-5Z,13E-Prostadienoic Acid Methyl Ester**
- 37 Ignatishina M. G., Klimova V. O.,
Shakhmaev R. N., Zorin V. V.
**Stereodirected Synthesis
of Ethyl (2E,4Z)-4-Benzylidene-6-(Trimethylsilyl)-
Hex-2-En-5-Ynoate**
- 40 Shepilova S. O., Klen E. E., Khaliullin F. A.
**Investigation of the Structure of 5-Amino Substituted
3-Bromo-4-Nitro-1-(Thietanyl-3)-1H-Pyrazoles
by IR Spectroscopy**

Неорганическая химия

- 44 Pavlova I. N., Travkina O. S., Khairullina D. L., Kutepov B. I.
**Granulated Zeolite LSZ in Li-Form
for Processes of Adsorption Drying
and Gas Purification from CO₂**

Аналитическая химия

- 49 Duishenaliev N. K., Khasanova S. R., Kudashkina N. V.,
Muratalieva A. D., Bulgakov T. V.,
Suleymanova D. R., Andresova P. A.
**Study of the Lipophilic Fraction of the Herb *Artemisia
Annua* L. (*Rosaceae*) by Gas Chromatography
with Mass Spectrometric Detection**

Содержание

Contents

Раздел 1.4.12.

Нефтехимия

Джафаров И. А.
Основания Манниха в качестве присадок
для топлив и масел

54 Jafarov I. A.
Mannich Bases as Additives for Fuels and Oils

Мамедов С. Э., Ахмедова Н. Ф., Мамедов Э. С.,
Мирзалиева С. Э., Мамедова А. З.
Каталитические свойства биметаллических бисеолитных
катализаторов в процессе изомеризации узкой бензиновой
фракции (62–85 °С) прямогонного бензина

63 Mamedov S. E., Akhmedova N. F., Mamedov E. S.,
Mirzalieva S. E., Mamedova A. Z.
Catalytic Properties of Bimetallic Biceolyte Catalysts
in the Process of Isomerization of Narrow Gasoline
Fraction (62–85 °C) of Straight-Run Gasoline

Вульфович С. Л., Акчурина О. В., Лобов А. Н.,
Сергеева Н. А., Телин А. Г., Спирихин Л. В., Докичев В. А.
Каталитическое взаимодействие рапсового масла
с 2-[(2-аминоэтил)амино]этанолом
в присутствии катионита КУ-2-8 и NaOH

68 Vul'fovich S. L., Akchurina O. V., Lobov A. N.,
Sergeeva N. A., Telin A. G., Spirikhin L. V., Dokichev V. A.
Catalytic Interaction of Rapeseed Oil
with 2-[(2-Aminoethyl)Amino]Ethanol
in the Presence of Cationite KU-2-8 and NaOH

Сахибгареев С. Р., Цадкин М. А., Бадикова А. Д.,
Бикбулатов Ш. Н., Матюшкин С. Н., Новикова В. Д.
Каталитическое расщепление мазута
на модифицированном
металлхлоридном катализаторе

78 Sakhibgareev S. R., Tsadkin M. A., Badikova A. D.,
Bikbulatov S. N., Matyushkin S. N., Novikova V. D.
Catalytic Cracking of Heavy Petroleum Raw Materials
on Zeolite-Containing Catalysts Promoted
by Metal Chloride Additives

Абдуллаева Н. М., Мамедов С. Э.
Алкилирование толуола изопропанолом
на катионных формах цеолита типа ZSM-5

84 Abdullaeva N. M., Mamedov S. E.
Alkylation of Toluene with Isopropanol
on Cationic Forms of ZSM-5 Zeolite

Хуснитдинов Р. Н., Гатауллин Р. Р.,
Султанов Р. М., Озден И. В.
Аддукты бутадиена с аминопиридинами
как ингибиторы коррозии металлов

88 Khusnitdinov R. N., Gataullin R. R.,
Sultanov R. M., Ozden I. V.
Butadiene Adduct with Aminopyridines
as Metal Corrosion Inhibitors

Хабибуллина Г. Р., Яппарова Д. К., Кузьмина Л. Ю.,
Галимзянова Н. Ф., Ахметова В. Р.
Синтез и фунгицидная активность
5-алкилзамещенных 1,3,5-дитиазинанов

92 Khabibullina G. R., Yapparova D. K., Kuzmina L. Yu.,
Galimzyanova N. F., Akhmetova V. R.
Synthesis and Fungicidal Activity
of 5-Alkyl Substituted 1,3,5-Dithiazinanes

Раздел 2.6.13.

Процессы и аппараты химических технологий

Белова Т. П., Авфукова Л. С., Ратчина Т. И.
Кинетика выщелачивания сульфидной кобальт-медно-
никелевой руды месторождения Шануч (Камчатка)

96 Belova T. P., Avfukova L. S., Ratchina T. I.
Leaching Kinetics of Cobalt-Copper-Nickel Sulphide Ore
in the Shanuch Deposit (Kamchatka)

И. Г. Аюбов (к.х.н., доц.), Г. Э. Гаджиева (с.н.с.)*

РЕАКЦИЯ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА В СИНТЕЗЕ ТЕРПЕНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Институт нефтехимических процессов Национальной Академии наук Азербайджана,
лаборатория «Циклоолефины»,

*лаборатория «Исследование антимикробных загрязнений и биоповреждений»
AZ1025, Республика Азербайджан, г. Баку, пр. Ходжалы 30; e-mail: ilgar.ayyubov@mail.ru

I. H. Ayyubov, G. E. Hajiyeva

DIELS-ALDER REACTION IN THE SYNTHESIS OF TERPENES AND ITS DERIVATIVES

Institute of Petrochemical Processes of National Academy of Sciences of Azerbaijan
30, Prospekt Khodzhaly Str., AZ 1025, Baku, Azerbaijan Republic; e-mail: ilgar.ayyubov@mail.ru

Представлен анализ результатов научных исследований в области применения реакции Дильса-Альдера в синтезе терпенов и их различных производных. Показано значение терпенов, их биологическая роль в живых организмах, представлена классификация терпенов. Отмечается, что реакция диенового синтеза является одним из важнейших и наиболее универсальных методов получения терпенов. Показаны различные варианты реакции Дильса-Альдера (межмолекулярные, внутримолекулярные, гетеро-реакции) для синтеза терпенов и терпеноидов. Показаны основные области применения синтезированных терпенов и их производных.

Ключевые слова: диастереоселективность; диеновый синтез; реакция Дильса-Альдера; регио- и стереоизомеры; терпеноиды; терпены; (4+2)-циклоприсоединение, энантиоселективность.

The analysis of the results of scientific research in the field of application of the Diels-Alder reaction in the synthesis of terpenes and their various derivatives is presented. The significance of terpenes, their biological role in living organisms is shown, the classification of terpenes is presented. It is noted that the diene synthesis reaction is one of the most important and most versatile methods for producing terpenes. The presented article shows various variants of the Diels-Alder reaction (intermolecular, intramolecular, hetero-reactions) for the synthesis of terpenes and terpenoids. The main areas of application of the synthesized terpenes and their derivatives are shown.

Key words: (4+2)-cycloaddition; diastereoselectivity; Diels-Alder reaction; diene synthesis; enantioselectivity; regio- and stereoisomers; terpenes, terpenoids.

Терпены – класс углеводородов – продуктов биосинтеза общей формулы $(C_5H_8)_n$, с углеродным скелетом, формально являющимся производным изопрена. В больших количествах терпены содержатся в хвойных растениях, во многих эфирных маслах, и являются основным компонентом различных смол и бальзамов. Название «терпены» происходит от лат. *oleum terebinthinae* – скипидар.

Терпены классифицируют по числу изопреновых звеньев, образующих углеродный скелет молекулы:

- 1) гемитерпены C_5H_8 ,
- 2) монотерпены (терпены) $C_{10}H_{16}$,
- 3) сесквитерпены (полутерпены) $C_{15}H_{24}$,
- 4) дитерпены $C_{20}H_{32}$, $(C_{10}H_{16})_2$.

Терпены с большим количеством конденсированных молекул (звеньев) образуют смолы и каучук:

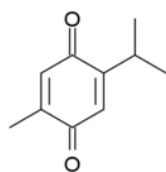
- 1) тритерпены $C_{30}H_{48}$, $(C_{10}H_{16})_3$,
- 2) тетратерпены $C_{40}H_{64}$, $(C_{10}H_{16})_4$,
- 3) политерпены $(C_5H_8)_n$, где $n > 8$.

Учитывая важность терпенов для органического синтеза, разработаны синтетические методы их получения, среди которых важное место занимает реакция Дильса-Альдера (Д-А). В связи с этим, в представленной работе показано применение реакции диенового синтеза при получении терпенов.

Так, авторы работы¹ уже довольно давно интересовались синтезом биоактивных полутерпенов, ди- и три-терпенов с использованием простых, широко распространенных, естественно доступ-

Дата поступления 13.03.22

ных монотерпенов *para*-ментана в качестве исходных материалов. Они также интересовались перициклическими реакциями как эффективным способом быстрого получения сложных промежуточных продуктов. Объединив эти две основные стратегии, авторы изучили реакции [4+2]-циклоприсоединения тимохинона (2-изопропил-5-метил-*para*-бензохинона и, следовательно, *para*-ментана) с несколькими простыми диенами: циклопентадиеном, пипериленом, винилциклопентеном, винилциклогексеном и их производными. Продукты реакции Д-А получают с выходами от хороших до отличных, с важными химио-, регио- и диастереоселективностями, которые зависят от выбора термолитических и каталитических условий реакции. Эти циклоаддукты являются важными ключевыми промежуточными продуктами для синтеза следующих терпеноидных систем; пикротоксан и сесквитерпены эудесмана; цембрана и родственные перегруппированные дитерпены; алкалоиды дафнифиллума (деградированные три-терпены). В этом обзоре авторы представляют результаты по реакциям Д-А тимохинона с указанными диенами и превращениям этих циклоаддуктов в продвинутое промежуточные соединения для синтеза высших терпенов.



ТИМОХИНОН

Сообщается о синтезе *цис*- и *транс*-4,4-диметил-1-окталонов с помощью кислотно-катализируемых реакций Д-А 2-циклогексенонов и обсуждается региохимия реакций с изопреном ².

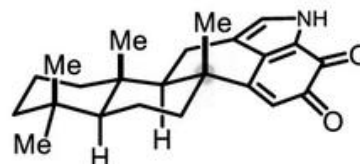
Реакция Д-А несомненно, является самой мощной реакцией [4+2]-циклоприсоединения в органическом синтезе. Внутримолекулярные реакции Д-А также хорошо известны и могут использоваться на одной или нескольких стадиях для полного синтеза некоторых природных продуктов. В обзоре ³ авторы освещают недавнее применение Д-А в качестве ключевого шага в полном синтезе биологически активных природных продуктов, включая алкалоиды и терпены.

В работе ⁴ сообщается, что недавно было обнаружено, что природный репертуар биосинтетических преобразований включает реакцию циклоприсоединения Д-А. Сейчас существуют доказательства наличия ферментов, которые опосредуют реакцию Д-А во вторичных метаболических путях биосинтеза. В 2002 г. исполнилось 100 лет

со дня рождения Курта Альдера и 75 лет со дня открытия реакции Д-А. Похоже, живые системы открыли и использовали эту повсеместно полезную реакцию циклообразования много лет назад для создания сложных природных продуктов. Авторы дают обзор всех известных классов природных продуктов (поликетидов, изопреноидов, фенолпропаноидов, алкалоидов, терпенов), которые предположительно образуются в результате биологической реакции Д-А.

О значении реакции Д-А в синтезе терпенов и других биологически важных продуктов также сообщалось в работах ⁵⁻⁷.

Промотируемая титаном внутримолекулярная реакция фотоенолизации/Д-А была разработана для создания основного каркаса ароматических полициклических терпеноидов, несущих полностью углеродный четвертичный центр в бензильном положении ⁸. Изопропоксид титана (IV) [Ti(O-*i*-Pr)₄] играет ключевую роль во время фотоциклоприсоединения, которое может помочь ускорить взаимодействие между диенофилом и стерео-затрудненными диеновыми частицами, а также контролировать диастереоселективность. Этот фотолиз обеспечивает новое решение для стереоспецифических структур ядра ароматических абиетановых дитерпеноидов и сесквитерпеноидов, которые имеют несколько функциональных групп для дальнейших превращений. Как синтетическое приложение, метод был успешно использован в синтезе индозесквитерпеноида миколептодисцина А.

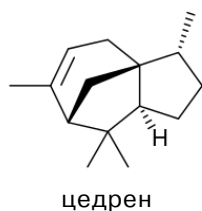


МИКОЛЕПТОДИСЦИН

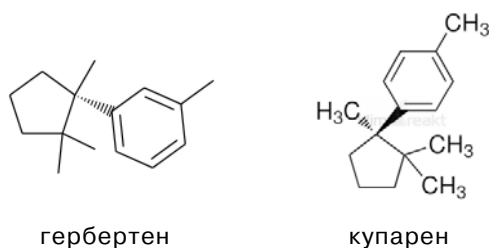
Терпены и их производные – это экологически безопасные возобновляемые химические вещества, которые можно использовать в качестве дополнительных углеводов ⁹. Обнаружен простой способ получения мономера аллилтерпен малеата реакцией замещения при более низких температурах реакции. Используя терпены из скипидара, малеинового ангидрида и аллилхлорида в качестве реагентов, синтезированный мономер, аддукт терпен-диаллилмалеат был получен путем присоединения, гидролиза и реакции Д-А. Полученный мономер охарактеризован впервые. Синтезированный продукт является универсальным мономером и очень важным промежуточным продуктом, имеющим широкие перспективы применения. Синтезированный мономер заменит аналогичные ароматические соединения в опреде-

ленных областях применения из-за его низкой токсичности и устойчивости.

В работе ¹⁰ описан полный синтез рацемического цедрола и цедрена, ключевым этапом которого является внутримолекулярная реакция Д-А алкилциклопентадиена с образованием трициклического олефина. Окисление этого аддукта с последующим расширением кольца дает цедрон, который превращается в сесквитерпены (цедрен и др.). Модификация функциональности исходных материалов позволит применять этот общий путь к различным трициклическим системам.

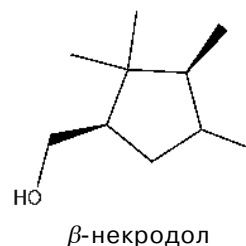


Был разработан общий путь синтеза высокозамещенных арилциклопентанов, включающий реакцию Д-А асимметричных диенов, полученных из (+)-камфорной кислоты, с последующей ароматизацией полученных производных циклогексена ¹¹. С использованием этого метода был осуществлен энантиоспецифический синтез (+)-гербертена и (+)-купарена.

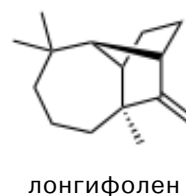


История ароматов тесно связана с химией терпенов и терпеноидов. На протяжении тысячелетий человечество в основном использовало экстракты растений для сбора ингредиентов для создания духов. Многие из этих экстрактов содержат сложные смеси терпенов, которые проявляют особые обонятельные свойства как чистые соединения. Когда на сцене появился органический синтез, ассортимент новых ароматов увеличился либо для замены натуральных ароматов без изменения обонятельных свойств, либо для расширения спектра ароматов. В работе ¹² описывается история самого успешного синтетического аромата, который называется *Iso E Super*, поскольку он входит в состав большого количества духов с разным процентным содержанием и является первым примером использования чистого аромата. Конструктивно он относится к натуральным терпенам, как и многие другие синтетические ароматизаторы.

Новый подход к синтезу декалинов и трикарбоциклических систем был достигнут с помощью реакции Д-А с обратной потребностью электронов. Предложенный метод дает первичные и вторичные амины с общим выходом 50%. Целевым продуктом этих превращений является β -некродол ¹³.



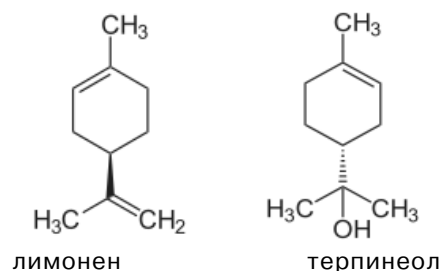
В работе ¹⁴ внутримолекулярная реакция Д-А была использована для синтеза терпена лонгифолена.



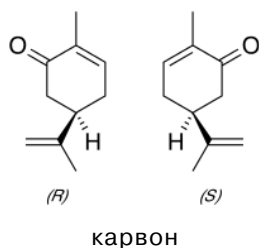
В работе ¹⁵ ретро-реакция Д-А применялась для получения терпенов хиноидного типа.

Рассмотрены различные аспекты трансаннуляционной реакции Д-А для разработки общего метода синтеза большого разнообразия полициклических соединений, относящихся к дитерпенам, политерпенам и стероидам. Акцент делается на контроле относительной и абсолютной конфигурации полициклического продукта. Предварительная работа по синтезу конкретных целевых природных продуктов также представлена ¹⁶.

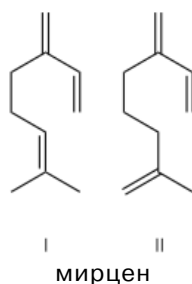
В рамках нашего проекта, включающего разработку методов синтеза с использованием водных условий реакции, авторами работы ¹⁷ были синтезированы некоторые встречающиеся в природе терпены. Лимонен, α -терпинеол и терпинолен были получены косвенно через водную реакцию Д-А. Реакции Д-А проводили только в воде в качестве среды без кислотного катализа Льюиса, чтобы получить промежуточные соединения, которые затем превращаются в целевые соединения обычными способами.



В работе ¹⁸ показаны полные синтезы некоторых дитерпеноидов на основе исходного карвона



В другой работе ¹⁹ показано применение терпена мирцена в реакциях Д-А с рядом природных и синтетических диенофилов.

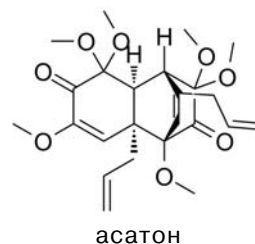


Благоприятное влияние контрольных групп *цис*-изопропилиденацетала, способствующих асимметричному синтезу замещенных декалинов посредством внутримолекулярной реакции Д-А описано в работе ²⁰. По сравнению с транс-ацетонидами, эти случаи протекают в более мягких условиях, что позволяет получать *цис*-конденсированные аддукты из эндо переходного состояния. Необычный эффект растворителя ацетонитрила оказывает сильное влияние на диастерео-селективность. Эта стратегия приводит к хиральному нерацемическому бицикло[4.4.0]декановому ядру разнообразных природных продуктов, в том числе и терпенов.

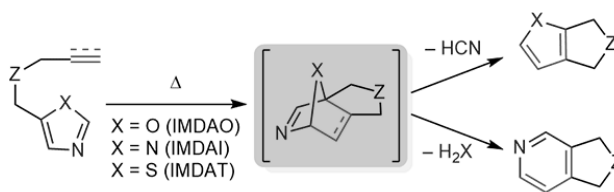
Панал – природный бициклический сесквитерпеноид кадаланового типа с необычным сочетанием стереоцентров. Он был выделен в 1988 г. как предполагаемый биосинтетический предшественник люциферина (светоизлучающей молекулы) из биолюминесцентного гриба *Panellus stipticus*. В работе ²¹ авторы представляют первый подход к синтезу терпеноидного каркаса панала, который включает построение пяти стереоцентров, один из которых легко эпимеризуется. Ключевыми этапами представленного синтетического подхода являются реакция Д-А под высоким давлением, не подчиняющаяся «правилу эндо», восстановительное аллилирование Барбье и циклизация *транс*-декалинового кольца посредством метатезиса с замыканием кольца.

Два новых неолигнана, гетеротропанон и изогетеротропанон, были синтезированы ретро-

реакцией Д-А асатона в 1-аллил-3,4,5-триметоксисбензоле. Эти два неолигнана также были получены термической реакцией асатона с последующим метилированием ²².



Развитие внутримолекулярного циклоприсоединения Д-А азольных гетероциклов, т.е. оксазолов, имидазолов и тиазолов, оказало значительное влияние на эффективное получение гетероциклических промежуточных соединений и природных продуктов. В частности, высокоэффективные и универсальные реакции Д-А использовались в качестве ключевого шага в нескольких схемах синтеза для получения целевых молекул алкалоидов и терпеноидов ²³:



В результате реакций Д-А *para*-бензохинонов и простых диенов образуются циклоаддукты, которые служат важными промежуточными продуктами для синтеза биоактивных терпенов. Эти циклоприсоединения обычно проводят в органических растворителях (таких как MeOH и CH₂Cl₂) в течение нескольких дней или с кислотным катализом Льюиса в CH₂Cl₂. Обычные кислотные катализаторы Льюиса очень эффективны, но требуют безводных и бескислородных условий. Таким образом, есть широкие возможности для улучшения методологий для эффективного выполнения реакции Д-А. В работе ²⁴ авторы разработали мягкий метод без растворителей для стимулирования этих реакций Д-А, катализируемых смесью FeCl₃ на диоксиде кремния Aerosil®.

Применение реакции Д-А для синтеза различных терпенов также описано в работах ^{25–31}.

Таким образом, представленный обзор результатов научных исследований в области применения реакции Д-А в синтезе терпенов и их производных позволяет сделать вывод, что эта реакция является важным и универсальным синтетическим методом получения терпенов и терпеноидов, и исследования в этой области не теряют своей актуальности и по сегодняшний день.

Литература

1. Brocksom T., Correa A., Naves R., Silva F. Diels-Alder Reactions in the Synthesis of Higher Terpenes // *Cheminform.*– 2003.– V.34, №1. - Pp.248-259.
2. Frinquelli F., Pizzo F., Taticchi A., Wenkert E. Diels-Alder Reactions of Cycloalkenones. 8. A One-Step Preparation of 4,4-Dimethyl-1-Octalones, Useful Intermediates in Terpene Synthesis // *Synthetic Communications.*– 1986.– V.16, №3.– Pp.245-249.
3. Heravi M., Vavsari V. Recent applications of intramolecular Diels-Alder reaction in total synthesis of natural products // *RSC Advances.*– 2015.– V.63, №5.– Pp.50890-50912.
4. Stocking E., Williams R. Chemistry and biology of biosynthetic Diels-Alder reactions // *Angewandte Chemie International Edition.*– 2003.– V.42, №27.– Pp.3078-3115.
5. Qinchua C. Recent progress on intramolecular Diels-Alder reactions in organic synthesis // *Chinese Journal of Organic Chemistry.*– 1987.– V.7, №4.– Pp.245-255.
6. Tobal I., Bautista R., Diez D., Garrido N. 1,3-Cyclohexadien-1-Als: Synthesis, Reactivity and Bioactivities // *Molecules.*– 2021.– V.26.– Pp.1772-1779.
7. Pisano P., Pellegrinet S. Alkylhalovinylboranes: a new class of Diels-Alder dienophiles // *RSC Advances.*– 2018.– №8.– Pp.33864-33871.
8. Dongsheng X., Mengmeng X., Zheng C., Yang B. Titanium-promoted Intramolecular Photoenolization/ Diels-Alder Reaction to Construct Polycyclic Terpenoids: Formal Synthesis of Mycoleptodiscin A / / *Chinese Journal of Chemistry.*– 2019.– №11.– Pp.324-341.
9. Yan G., Hummel M., Muthukumarappan K., Zhao Z. Synthesis and Characterization of Allyl Terpene Maleate Monomer // *Scientific Reports.*– 2019.– №9.– Pp.19149-19172.
10. Breitholle E., Fallis A. A total synthesis of (±)-cedrol and (±)-cedrene via an intramolecular Diels-Alder reaction // *Canadian Journal of Chemistry.*– 1976.– V.54, №12.– Pp.365-374.
11. Nayek A., Drew M., Chosh S. Convenient route to enantiopure aryl cyclopentanes via Diels-Alder reaction of asymmetric dienes. Total synthesis of (+)-herbertene and (+)-cuparene // *Tetrahedron.* - 2003. - V.59, №28. - Pp.5175-5181.
12. Stepanyuk A., Kirschning A. Synthetic terpenoids in the world of fragrances: Iso E Super® is the showcase // *Beilstein Journal of Organic Chemistry.*– 2019.– №15.– Pp.2590-2602.
13. Hadimoni S., Sivaramakrishnan A., Bhat S. A novel approach to decalin synthons of bioactive terpenoids - Inverse electron demand Diels-Alder reactions and β -necrodol // *Journal of Indian Institute of Sciences.*– 2001.– V.81, №2.– Pp.354-368.
14. Lei B., Fallis A. Direct total synthesis of (+)-longifolene via an intramolecular Diels-Alder strategy // *J. Amer. Chem. Soc.*– 1990.– V.112, №11.– Pp.4609-4610.
15. Tolstikov G.A., Shults E.E., Muxametyanova T.S., Sultanova V.S. A Retro-Diels-Alder Reaction as a Method for the Synthesis of Quinones of the Terpenoid Type // *Journal of Organic Chemistry USSR.*– 1992.– V.28, №6.– Pp.1032-1038.

References

1. Brocksom T., Correa A., Naves R., Silva F. [Diels-Alder Reactions in the Synthesis of Higher Terpenes]. *Cheminform*, 2003, vol.34, no.1, pp.248-259.
2. Frinquelli F., Pizzo F., Taticchi A., Wenkert E. [Diels-Alder Reactions of Cycloalkenones. 8. A One-Step Preparation of 4,4-Dimethyl-1-Octalones, Useful Intermediates in Terpene Synthesis]. *Synthetic Communications*, 1986, vol.16, no.3, pp.245-249.
3. Heravi M., Vavsari V. [Recent applications of intramolecular Diels-Alder reaction in total synthesis of natural products]. *RSC Advances*, 2015, vol.63, no.5, pp.50890-50912.
4. Stocking E., Williams R. [Chemistry and biology of biosynthetic Diels-Alder reactions]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, vol.42, no.27, pp.3078-3115.
5. Qinchua C. [Recent progress on intramolecular diels-alder reactions in organic synthesis]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 1987, vol.7, no.4, pp.245-255.
6. Tobal I., Bautista R., Diez D., Garrido N. [1,3-Cyclohexadien-1-Als: Synthesis, Reactivity and Bioactivities]. *Molecules*, 2021, vol.26, pp.1772-1779.
7. Pisano P., Pellegrinet S. [Alkylhalovinylboranes: a new class of Diels-Alder dienophiles]. *RSC Advances*, 2018, no.8, pp.33864-33871.
8. Dongsheng X., Mengmeng X., Zheng C., Yang B. [Titanium-promoted Intramolecular Photoenolization/ Diels-Alder Reaction to Construct Polycyclic Terpenoids: Formal Synthesis of Mycoleptodiscin A]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2019, no.11, pp.324-341.
9. Yan G., Hummel M., Muthukumarappan K., Zhao Z. [Synthesis and Characterization of Allyl Terpene Maleate Monomer]. *Scientific Reports*, 2019, no.9, pp.19149-19172.
10. Breitholle E., Fallis A. [A total synthesis of (±)-cedrol and (±)-cedrene via an intramolecular Diels-Alder reaction]. *Canadian Journal of Chemistry*, 1976, vol.54, no.12, pp.365-374.
11. Nayek A., Drew M., Chosh S. [Convenient route to enantiopure aryl cyclopentanes via Diels-Alder reaction of asymmetric dienes. Total synthesis of (+)-herbertene and (+)-cuparene]. *Tetrahedron*, 2003, vol.59, no.28, pp.5175-5181.
12. Stepanyuk A., Kirschning A. [Synthetic terpenoids in the world of fragrances: Iso E Super® is the showcase]. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2019, no.15, pp.2590-2602.
13. Hadimoni S., Sivaramakrishnan A., Bhat S. [A novel approach to decalin synthons of bioactive terpenoids - Inverse electron demand Diels-Alder reactions and β -necrodol]. *Journal of Indian Institute of Sciences*, 2001, vol.81, no.2, pp.354-368.
14. Lei B., Fallis A. [Direct total synthesis of (+)-longifolene via an intramolecular Diels-Alder strategy]. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1990, vol.112, no.11, pp.4609-4610.
15. Tolstikov G.A., Shults E.E., Muxametyanova T.S., Sultanova V.S. [A Retro-Diels-Alder Reaction as a Method for the Synthesis of Quinones of the Terpenoid Type]. *Journal of Organic Chemistry USSR*, 1992, vol.28, no.6, pp.1032-1038.

16. Deslongchamps P. Transannular Diels-Alder reaction on macrocycles. A general strategy for the synthesis of polycyclic compounds // *Pure and Applied Chemistry*.– 1992.– V.84, №12.– Pp.1831-1847.
17. Arco S., Miranda J., Leano J., Villanueva M. Aqueous Diels-Alder methodology toward some selected monoterpenes // *Journal of Kapisanang Kimika ng Pilipinas*.– 2002.– V.18, №1.– Pp.1-4.
18. Hagiwara H. Recent Advances of Total Syntheses of Diterpenoids Starting from Carvone // *Natural Product Communications*.– 2016.– V.11, №9.– Pp.1391-1402.
19. Horning C., Alvarez-Diegnéz M., Kohland T., Tsanaksidis J. Diels-Alder reactions of myrcene using intensified continuous-flow reactors // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*.– 2017.– №13.– Pp.120-126.
20. Melekhov A., Forgione P., Legoury S., Fallis A. Tether-Controlled Cycloadditions for the Asymmetric Synthesis of Decalins: Increased Selectivity in Acetonitrile Solvent // *Org. Letters*.– 2000.– V.2, №18.– Pp.2793-2796.
21. Baranov M.S., Kaskova Z.M., Postikova S.G., Ivashkin P.E. Synthesis of Panal terpenoid core // *Synlett*.– 2017.– V.28, №5.– Pp.583-588.
22. Shosuke Y., Masatake N. Retro-Diels-Alder Reaction Of Asatone – Synthesis Of Heterotropanone And Isoheterotropanone // *Chemistry Letters*.– 1981.– V.10, №5.– Pp. 625-626.
23. Nguyen T., Widf P. Intramolecular Diels-Alder Reactions of Oxazoles, Imidazoles, and Thiazoles // *Synthesis*.– 2021.– V.53, №7.– Pp.1181-1199.
24. Donatoni M., Santos J., Dos Oliveira A., Brocksom K. The Diels-Alder reaction of para-benzoquinones and simple dienes under catalysis with FeCl₃ on Aerosil® silica // *Blucher Chemistry Proceedings*.– 2013.– V.1, №2.– Pp.232-238.
25. Lindner S., Geu-Flores F., Braise S., Sherden N. Conversion of Substrate Analogs Suggests a Michael Cyclization in Iridoid Biosynthesis // *Chemistry and Biology*.– 2014.– V.21.– Pp.1452-1456.
26. Pazoukt L., Niinemets U. Multi-Substrate Terpene Synthases: Their Occurrence and Physiological Significance // *Frontiers in Plant Science*.– 2016.– V.12.– Pp.356-367.
27. Buten J., Heijnen D., Wan I., Young D. Stereoselective Synthesis of 1-Tuberculosinyl Adenosine; a Virulence Factor of Mycobacterium tuberculosis // *J. Org. Chem*.– 2016.– V.81, №15.– Pp.6686-6696.
28. Shurpik D., Akhmedov A., Cragg P., Plemenkov V. Progress in the Chemistry of Macrocyclic Meroterpenoids // *Plants*.– 2020.– V.9.– Pp.1582-1587.
29. Brill Z.G., Condakes M.L., Ting C.P., Maimone T.G. Navigating the Chiral Pool in the Total Synthesis of Complex Terpene Natural Products // *Chemical Reviews*.– 2017.– V.117, №18.– Pp.11753-11795.
30. Maimone T., Baran P. Modern synthetic efforts toward biologically active terpenes // *Nature Chemical Biology*.– 2007.– №3.– Pp.396-407.
31. Jaeger R., Cuny E. Terpenoids with Special Pharmacological Significance: A Review // *Natural Product Communications*.– 2016.– №9.– Pp.523-531.
16. Deslongchamps P. [Transannular Diels-Alder reaction on macrocycles. A general strategy for the synthesis of polycyclic compounds]. *Pure and Applied Chemistry*, 1992, vol.84, no.12, pp.1831-1847.
17. Arco S., Miranda J., Leano J., Villanueva M. [Aqueous Diels-Alder methodology toward some selected monoterpenes]. *Journal of Kapisanang Kimika ng Pilipinas*, 2002, vol.18, no.1, pp.1-4.
18. Hagiwara H. [Recent Advances of Total Syntheses of Diterpenoids Starting from Carvone]. *Natural Product Communications*, 2016, vol.11, no.9, pp.1391-1402.
19. Horning C., Alvarez-Diegnéz M., Kohland T., Tsanaksidis J. [Diels-Alder reactions of myrcene using intensified continuous-flow reactors]. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2017, no.13, pp.120-126.
20. Melekhov A., Forgione P., Legoury S., Fallis A. [Tether-Controlled Cycloadditions for the Asymmetric Synthesis of Decalins: Increased Selectivity in Acetonitrile Solvent]. *Org. Letters*, 2000, vol.2, no.18, pp.2793-2796.
21. Baranov M.S., Kaskova Z.M., Postikova S.G., Ivashkin P.E. [Synthesis of Panal terpenoid core]. *Synlett*, 2017, vol.28, no.5, pp.583-588.
22. Shosuke Y., Masatake N. [Retro-Diels-Alder Reaction Of Asatone – Synthesis Of Heterotropanone And Isoheterotropanone]. *Chemistry Letters*, 1981, vol.10, no.5, pp. 625-626.
23. Nguyen T., Widf P. [Intramolecular Diels-Alder Reactions of Oxazoles, Imidazoles, and Thiazoles]. *Synthesis*, 2021, vol.53, no.7, pp.1181-1199.
24. Donatoni M., Santos J., Dos Oliveira A., Brocksom K. [The Diels-Alder reaction of para-benzoquinones and simple dienes under catalysis with FeCl₃ on Aerosil® silica]. *Blucher Chemistry Proceedings*, 2013, vol.1, no.2, pp.232-238.
25. Lindner S., Geu-Flores F., Braise S., Sherden N. [Conversion of Substrate Analogs Suggests a Michael Cyclization in Iridoid Biosynthesis]. *Chemistry and Biology*, 2014, vol.21, pp.1452-1456.
26. Pazoukt L., Niinemets U. [Multi-Substrate Terpene Synthases: Their Occurrence and Physiological Significance]. *Frontiers in Plant Science*, 2016, vol.12, pp.356-367.
27. Buten J., Heijnen D., Wan I., Young D. [Stereoselective Synthesis of 1-Tuberculosinyl Adenosine; a Virulence Factor of Mycobacterium tuberculosis]. *J. Org. Chem*, 2016, vol.81, no.15, pp.6686-6696.
28. Shurpik D., Akhmedov A., Cragg P., Plemenkov V. [Progress in the Chemistry of Macrocyclic Meroterpenoids]. *Plants*, 2020, vol.9, pp.1582-1587.
29. Brill Z.G., Condakes M.L., Ting C.P., Maimone T.G. [Navigating the Chiral Pool in the Total Synthesis of Complex Terpene Natural Products]. *Chemical Reviews*, 2017, vol.117, no.18, pp.11753-11795.
30. Maimone T., Baran P. [Modern synthetic efforts toward biologically active terpenes]. *Nature Chemical Biology*, 2007, no.3, pp.396-407.
31. Jaeger R., Cuny E. [Terpenoids with Special Pharmacological Significance: A Review]. *Natural Product Communications*, 2016, no.9, pp.523-531.

Э. Р. Бабаев (к.х.н., доц., в.н.с.)

СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИЕ ЖИДКОСТИ: СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ПРИМЕНЕНИЯ

Институт Химии присадок Национальной академии наук Азербайджана,
лаборатория «Защитные органические соединения»
AZ1029, Республика Азербайджан, г. Баку, Бейюшорское шоссе,
квартал 2062; e-mail: elbeibabaeve@yahoo.de

E. R. Babayev

CUTTING FLUIDS: PROPERTIES AND APPLICATIONS

Institute of Chemistry of Additives of Azerbaijan National Academy of Sciences
2062 quater, AZ 1029, Baku, Azerbaijan Republic; e-mail: elbeibabaeve@yahoo.de

Представлен обзор результатов научных исследований в области применения смазочно-охлаждающих жидкостей в процессах механической обработки. Показано, что эти жидкости играют очень важную роль в процессах сверления, фрезерования, токарной обработки, резки и других процессах. Рассмотрены основные типы СОЖ, а также преимущества и недостатки каждого типа СОЖ. Представлены основные методы нанесения СОЖ на поверхность обрабатываемого материала. Кроме того, представлены результаты собственных исследований автора, а также результаты испытаний, осуществленных в лаборатории ИХП НАНА. Показаны перспективы применения серу и азотсодержащих производных, а также их металлических комплексов в качестве компонентов СОЖ

Ключевые слова: методы нанесения СОЖ; механическая обработка; резка; смазка и охлаждение; смазочно-охлаждающие жидкости; фрезерование.

Смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) применяются в процессе механической обработки (сверление, фрезерование, токарная обработка, резка и т. д.), используются для улучшения условий процесса резки и увеличения срока службы режущего инструмента. Основная функция СОЖ заключается в том, чтобы снизить выделение тепла в процессе обработки, а также значительно уменьшать трение между двумя объектами. СОЖ наносится на зону стружки при резании металлов. Основные свойства СОЖ:

- высокая теплопоглощающая способность;
- высокая температура воспламенения;
- не вызывает коррозии оборудования;
- безвредность в работе;

A review of the results of scientific research in the field of the use of cutting fluids in machining processes is presented. These fluids have been shown to play a very important role in drilling, milling, turning, cutting, and other processes. The main types of coolant are considered, as well as the advantages and disadvantages of each type of coolant. The main methods for applying coolant to the surface of the material being processed are presented. In addition, the results of the author's own research are presented, as well as the results of tests carried out in the ICP laboratory of ANAS. The prospects for the use of sulfur and nitrogen-containing derivatives, as well as their metal complexes as coolant components are shown.

Key words: coolant application methods; cutting; cutting fluids; lubrication and cooling; machining; milling.

- исключительно хорошие смазывающие свойства, что способствует уменьшению силы трения и снижению энергопотребления;
- высокая удельная теплоемкость, высокая теплопроводность и высокий коэффициент пленки;
- стабильность к окислению и разложению на воздухе;
- способность защищать изделие от коррозии и улучшать качество обработки поверхности;
- способность предотвращать образование наростов и вымывать стружку из зоны резания.

В основном на рынке доступны четыре различных типа СОЖ:

- 1) растворимое смазочно-охлаждающее масло;
- 2) чистое смазочно-охлаждающее масло;
- 3) синтетические охлаждающие жидкости;
- 4) твердые смазочные материалы.

Дата поступления 15.06.22

Рекомендуется выбирать высококачественные СОЖ, чтобы извлечь из них максимальную пользу. Правильный выбор СОЖ прежде всего зависит от разрезаемого материала и используемого инструмента, а также от выбора осуществляемой операции и от степени охлаждающего эффекта, необходимого для операций. Обычно для латуни лучше всего подходит сухая жидкость, для материалов на основе меди рекомендуется скипидар, для алюминия керосин является лучшим выбором СОЖ, для стали можно использовать любые типы СОЖ, для быстрорежущей и твердой стали или бронзы следует использовать чистую СОЖ или минеральное масло. В последние десятилетия часто обсуждалась пригодность использования СОЖ для охлаждения и смазки в процессах механической обработки ¹. Использование СОЖ обычно приводит к экономии инструментов, становится легче соблюдать жесткие допуски и сохранять свойства поверхности заготовки без повреждений. Существуют различные преимущества применения СОЖ, такие как увеличение срока службы инструмента, сокращение времени обработки и улучшение качества поверхности. Однако есть и недостатки СОЖ, такие как высокие затраты на хранение, подготовку, фильтрацию и переработку, загрязнение окружающей среды. Из-за проблем с окружающей средой и здоровьем были найдены некоторые альтернативы для минимизации расхода СОЖ при механической обработке. В процессах механической обработки были предложены различные методы, такие как нанесение распылением, сухая обработка и внутреннее охлаждение. Однако существуют также ситуации, когда необходимо использовать СОЖ, например, при изготовлении зубчатых ко-

лес, протяжке и хонинговании. В табл. 1 представлены различные свойства СОЖ ¹.

В работе ² отмечается, что СОЖ широко используются при резке металлов для выполнения двух основных функций – охлаждения и смазки. Наиболее распространенным методом нанесения СОЖ является охлаждение потоком или затоплением, при котором объем СОЖ подается в зону резания. Обильное использование СОЖ не только увеличивает стоимость производства, но и создает серьезную опасность для окружающей среды и здоровья. В этой работе была предпринята попытка уменьшить количество используемой СОЖ и оптимизировать параметры резания и параметры подачи жидкости при токарной обработке закаленной в масле безуглеродистой стали (OHNS) с минимальным применением СОЖ с использованием метода Тагучи. Оптимизированные результаты сравнивались с сухим точением и обычным мокрым точением при одинаковых условиях резания (табл. 2).

Применение СОЖ в области машиностроения имеет давнюю историю и играет жизненно важную роль в эффективности обработки и качестве поверхности деталей ³. Среди них на СОЖ на водной основе приходится более 90% потребления СОЖ. Однако длительная переработка СОЖ на водной основе может легко привести к износу, а размножение бактерий может привести к выходу из строя СОЖ, увеличению производственных затрат и даже поставить под угрозу здоровье рабочих. Традиционные бактерициды могли бы улучшить биологическую стабильность СОЖ, но они

Таблица 1

Свойства СОЖ на различной основе

Свойства	Минеральные масла	Эмульсии	Полусинтетические масла	Синтетические масла
Внешний вид	Нефтяные	Мутные	Полупрозрачные	Прозрачные
Смазка	Превосходная	Хорошая	Хорошая	Слабая
Охлаждение	Слабое	Хорошее	Хорошее	Превосходное
Удаление стружки	Умеренное	Умеренное	Умеренное	Умеренное
Коррозионный контроль	Отличный	Слабый	Хороший	Хороший
Микробиологический контроль	Отличный	Слабый	Хороший	Превосходный
Огнестойкость	Огнеопасные	Неопасные	Неопасные	Неопасные

Таблица 2

Сравнение показателей СОЖ при различных методах

Свойства	1-й уровень	2-й уровень	3-й уровень
Скорость резки, м/мин	128.64	148.44	168.23
Частота, обор.	0.04	0.06	0.08
Глубина резки, мм	0.5	0.75	1.0
Давление в инжекторе, Бар	50	75	100
Частота пульсации, удар/мин	500	700	900
Скорость применения СОЖ, мл/мин	3	6	9
Содержание СОЖ, %	10	20	30

токсичны для окружающей среды и не соответствуют тенденциям развития низкоуглеродного производства. Использование наноматериалов, комплексов переходных металлов и методов физической стерилизации бактериальной клеточной мембраны и генетического материала могут эффективно решить эту проблему. В этой работе впервые был проанализирован механизм действия добавок и микробных метаболитов, были обобщены механизм денатурации традиционных бактерицидов на целевом белке и влияние эффективности стерилизации, обсуждался механизм нарушения потенциала клеточной мембраны наноматериалами. Также были обобщены эффекты липофильности и атомного номера комплексов переходных металлов на проникновение через клеточную мембрану, а также рассмотрено влияние ультрафиолетовых лучей и озона на разрушение генетического материала бактерий. Авторы предложили классификацию СОЖ:

СОЖ на масляной основе			СОЖ на водной основе		
Животные масла	Растительные масла	Минеральные масла	Эмульсионные	Полусинтетические	Синтетические

В статье ⁴ рассматривается недавний прогресс и области применения СОЖ в традиционных процессах механической обработки. В дополнение к обзору различных традиционных и передовых методов охлаждения во время обработки, в работе также обсуждается использование минимального количества смазки (MQL) в нескольких типах для металлов, таких как сталь, алюминий, легированные и титановые сплавы. Из-за токсичности обычных СОЖ, что приводит к экологическим проблемам, растет спрос на экологически безопасные СОЖ. Поэтому натуральное растительное масло выбрано в качестве потенциальной замены в качестве экологически чистой СОЖ, отвечающей важным аспектам биоразлагаемости и устойчивости. Обсуждается также применение СОЖ на основе растительных масел по технологии MQL (схема 1).

СОЖ применяется по многим причинам при обработке заготовки, например, для увеличения срока службы инструмента, минимизации термической деформации заготовки, улучшения чистоты поверхности, смывания стружки с поверхности резания и т. д.

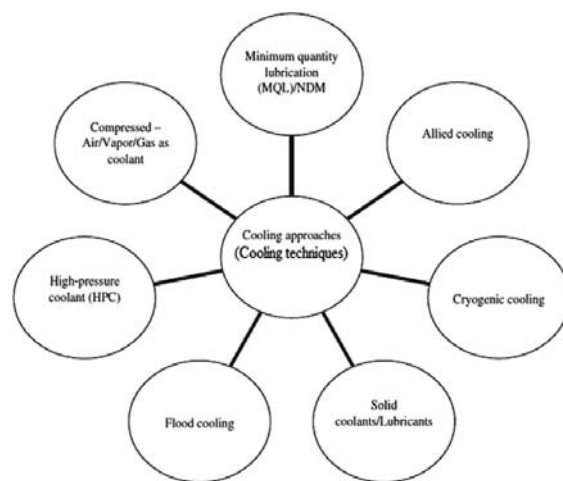


Схема 1. Различные типы СОЖ и их свойства

Следовательно, выбор подходящей СОЖ для конкретного применения механической обработки становится важным для повышения эффективности и результативности производственного процесса. Выбор СОЖ является сложной процедурой, так как решение зависит от многих сложных взаимодействий, включая обрабатываемость используемого материала, строгость эксплуатации, материал режущего инструмента, металлургическую, химическую совместимость и совместимость с человеком, надежность и стабильность жидкости, а также стоимость. В работе ⁵ модель принятия решений разработана на основе метода развертывания функции качества с целью реагирования на сложный характер проблемы выбора СОЖ и облегчения разумного выбора СОЖ из полного списка доступных альтернатив. В первом примере HD-CUTSOL признана наиболее подходящей СОЖ для сверления отверстий в титановом сплаве инструментом из карбида вольфрама, а во втором примере для выполнения операции хонингования сплава нержавеющей стали инструментом из кубического нитрида бора CF5 показала себя как лучшая хонинговальная жидкость. Внедрение этой модели приведет к снижению затрат за счет снижения потребности в рабочей силе, повышению эффективности рабочей силы и эффективного использования информации.

Сообщается ⁶, что тип СОЖ и методы их нанесения смазочно имеют решающее значение в процессе механической обработки. Тепловыделение и температура в зоне резания из-за трения на границе раздела инструмент/стружка и инструмент/заготовка являются значительными параметрами, влияющими на износ инструмента, его стойкость, целостность поверхности, механизм образования стружки и, следовательно, на качество обработки. Хорошее понимание типа СОЖ и

способов их подачи в зону резания значительно снижает тепловыделение и температуру в процессе обработки, повышает срок службы инструмента и целостность поверхности. Расходы, связанные с расходом охлаждающей жидкости, и связанные с этим проблемы со здоровьем с воздействием СОЖ и растущим стремлением к достижению экологической устойчивости в производстве приводят к пересмотру роли этих жидкостей и количественной оценке их пользы. В этой работе представлен обзор СОЖ и различных альтернативных методов их применения, таких как сухая резка, охлаждение под высоким давлением (НРС), минимальное количество смазки (MQL) и криогенное охлаждение хорошо представлены. Эти методы в значительной степени минимизировали количество СОЖ, используемых при механической обработке, обеспечивая при этом аналогичные или даже лучшие характеристики резания по сравнению с мокрым способом охлаждения.

Благодаря разработке новых конструкционных материалов и высокоскоростной резке, СОЖ приобретает все более важную роль в механической обработке⁷. Как правило, использование СОЖ может снизить температуру резания, уменьшить трение между инструментом и заготовкой, продлить срок службы инструмента и повысить эффективность обработки и качество поверхности. Эти эффекты связаны с основными функциями СОЖ – охлаждение, смазка, защита от коррозии и очистка. Согласно обзору исследований СОЖ, применяемых в процессе резки металлов, имеющиеся исследования в основном были сосредоточены на стратегиях применения и способности проникновения, производительности обработки, новых типах экологически чистых СОЖ и качестве предварительно обработанной поверхности. В этой статье также предполагается, что влияние СОЖ на качество и производительность обрабатываемой поверхности станет важным направлением исследований. Существует проблема соответствия между СОЖ и материалами заготовки. Дальнейшие исследования влияния СОЖ на обрабатываемую поверхность должны включать физико-химический механизм СОЖ, механизм действия на свежесобранную поверхность в процессе механической обработки, механизм действия в период длительной службы, стабильность состава и физико-химические свойства и метод оценки эффективности использования СОЖ.

Механическая обработка является одним из наиболее широко используемых методов в промышленности^{8,9}. В связи с этим, СОЖ играют важную роль в минимизации производственного времени, затрат и энергии при различных опера-

циях механической обработки. В работах^{8,9} проиллюстрированы некоторые вопросы, связанные с использованием наножидкостей, исследовано влияние параметров резания, таких как сила резания, шероховатость поверхности, температура обработки и воздействие окружающей среды. Рассмотрены виды наночастиц, материалов инструментов и заготовок, а также процессы обработки (шлифование, токарная обработка, фрезерование и сверление).

В работе¹⁰ сообщается, что обычные СОЖ, такие как жидкости на масляной и водной основе, применялись в обрабатывающей промышленности для смазки и охлаждения зоны резания. Эти обычные СОЖ имеют негативные последствия для окружающей среды и здоровья человека. Смазка минимальным количеством (MQL) с биоразлагаемыми маслами является проверенной альтернативой заливочной охлаждающей жидкости и обычным смазочным материалам. Она обеспечивает соответствующие шаги для снижения потребления жидкости в процессах резки металла; при этом снижается и скорость теплопередачи из зоны резания. С развитием нанотехнологий свойства жидкостей могут быть улучшены за счет добавления наночастиц в базовую жидкость. Применимость жидкостей в качестве хладагентов в основном обусловлена их повышенными теплофизическими свойствами, обусловленными включением наночастиц. В последнее десятилетие многие исследователи сообщают об улучшении теплофизических свойств СОЖ при включении в нее керамических и металлических наночастиц. Тем не менее, многие исследования в этой области все еще необходимы для преодоления стабильности и проводимости. Между тем, новый класс наножидкостей, обозначенных как гибридные наножидкости, был модернизирован с улучшенными термическими свойствами и стабильностью для повышения скорости теплопередачи, необходимой для механической обработки.

Техника минимального количества смазки (MQL) привлекла значительное внимание в процессах механической обработки для снижения нагрузок на окружающую среду, вызванных использованием обычных СОЖ¹¹. В последнее время наножидкости находят широкое применение в области машиностроения из-за их превосходных характеристик смазывания и рассеивания тепла. В данной статье исследуется использование наножидкости в режиме MQL для улучшения характеристик шлифования сплава Ti-6Al-4V. В работе методом экспериментального планирования Тагучи была создана модель второго порядка для прогнозирования шлифовальных усилий и шероховатости поверхности. Различные концентрации

наножидкостей Al_2O_3 на водной основе применялись в операции шлифования с помощью установки MQL, разработанной в компании, и результаты сравнивались с результатами обычного хладагента и чистой воды. Экспериментальные результаты показали, что силы шлифования значительно снижались при использовании наножидкости для резки даже при низкой концентрации наночастиц, а чистота поверхности улучшалась при более высокой концентрации наночастиц.

Предлагаемые жидкости для нанорежущей жидкости помогают решить проблему отвода тепла при обработке труднообрабатываемых материалов, поскольку они обеспечивают высокую удельную теплопроводность по сравнению с базовыми смазочными материалами¹². Таким образом, для повышения эффективности охлаждения системы минимального количества смазки (MQL) используется несколько нанодобавок, поскольку ее теплоемкость намного ниже, чем при использовании охлаждающей жидкости заливающего типа. Метод MQL-наножидкости предлагает два основных преимущества: повышение производительности процесса обработки, поскольку используемые нанодобавки улучшают тепловые и фрикционные характеристики, и обеспечение более устойчивого процесса, поскольку в системах MQL используется оптимальное количество масла по сравнению со стратегией заливки СОЖ. В этом исследовании был реализован общий алгоритм оценки для определения оптимальных и устойчивых уровней параметров процесса при обработке Inconel 718 с MQL-наножидкостями. Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) и гамма-наночастицы оксида алюминия (Al_2O_3) использовались в качестве нанодобавок. Используемый алгоритм учитывает несколько реакций обработки, а также устойчивые метрики и индикаторы независимо от их критериев. Было обнаружено, что результаты алгоритма оценки согласуются с физическими выводами результатов проведенных экспериментов.

При точении труднообрабатываемой стали (SAE EV-8) применяются различные способы нанесения СОЖ^{13,14}. Полусинтетическая СОЖ наносилась с использованием традиционного метода, минимального количества СОЖ (MQCF) и распыления. Методом минимального количества также применялась смазка из растительного масла (MQL). После этого струя СОЖ под высоким давлением (3.0 МПа) была однократно применена в следующих областях: граница раздела стружка/инструмент; верхняя поверхность чипа; и контакта инструмента с заготовкой. Были использованы два других метода: промежуточный поток между

обычным нанесением и струей на границе раздела стружки и инструмента и, наконец, одновременное нанесение трех струй. Для проведения этих испытаний необходимо было установить систему высокого давления с поршневым насосом для создания струи СОЖ, трубкой Вентури для подачи жидкости (MQCF и MQL) и соплом для распыления СОЖ. Анализируемые выходные переменные включали стойкость инструмента, шероховатость поверхности, температуру режущего инструмента, силу резания, форму стружки, степень сжатия стружки и микроструктуру обработанного образца. Можно заметить, что стойкость инструмента увеличивается, а сила резания уменьшается при подаче струи СОЖ, в основном, когда она направлена на поверхность раздела стружка/инструмент. За исключением методов с использованием струйной жидкости, традиционный метод представляется более эффективным, чем другие методы низкого давления.

Воздействие смазочных материалов на окружающую среду является ключевым вопросом устойчивого производства. Даже если сухая резка может быть определена как конечная цель, смазка по-прежнему остается труднопреодолимым промышленным стандартом при обработке труднообрабатываемых сплавов. Чтобы уменьшить выбросы загрязняющих веществ и проблемы, связанные со здоровьем рабочих, на протяжении многих лет появлялись альтернативные системы, такие как минимальное количество смазки (MQL) или охлаждение (MQC). Это исследование направлено на изучение обрабатываемости сплава Ti-48Al-2Cr-2Nb (ат. %) при нанесении малых объемов СОЖ (воды и эмульсии) на область резания в виде точно дозированного капельного тумана. Результаты с точки зрения износа/срока службы инструмента, качества поверхности, расхода смазки и воздействия на окружающую среду обсуждаются со ссылкой на результаты MQL, мокрого и сухого резания. Экспериментальные данные показывают, что с точки зрения срока службы инструмента использование эмульсионного тумана является более выгодной стратегией по сравнению с MQL и сухой резкой. Кроме того, скорость потока и тип СОЖ являются переменными, существенно влияющими на производительность процесса¹⁵.

Минимальное количество смазки (MQL) занимает видное место среди экологически безопасных методов обработки¹⁶. Локальное охлаждение и смазка в нескольких местах направлена на повышение эффективности и дальнейшее снижение расхода СОЖ. В работе¹⁶ объединены стратегии использования СОЖ MQL в определенных местах по отношению к передней поверхности, боко-

вой поверхности и обратной стороне стружки. Проведен критический анализ СОЖ, стратегий охлаждения, параметров процесса и их влияния на качество. Представлены последние разработки и будущие направления в рамках гибридного метода смазки, гибридной СОЖ и численного моделирования.

Процесс механической обработки твердых материалов, таких как титан и его сплавы, играет важную роль в разработке новых методов обработки, таких как режущие инструменты и покрытия, с целью повышения обрабатываемости этих материалов. Из-за плохих термических свойств титана режущий инструмент подвергается ускоренному износу, что влияет на срок службы инструмента¹⁷. В данной работе описано исследование использования твердой смазки при механической обработке Ti-6Al-4V на токарной операции. Использовался инструмент из цементированного карбида с покрытием TiAlN (PVD) (класс S15). Сухие испытания, испытания со смазкой и испытания со смазкой с содержанием твердых смазок 20% по массе: графитовая сетка 325 (средний размер частиц 40 мкм), графитовая сетка 625 (20 мкм) и дисульфид молибдена (MoS₂, 6 мкм). Выходными параметрами являются: стойкость инструмента, шероховатость поверхности, сила резания и межфазная температура (термопара инструмент/заготовка). Износ по задней поверхности инструмента – главная проблема при обработке титановых сплавов, был значительно снижен за счет действия твердых смазок. Экспериментальные результаты показали превосходство дисульфида молибдена по отношению к графиту в процессе токарной обработки: снижение износа инструмента, увеличение срока службы инструмента и улучшение шероховатости поверхности. Твердая смазка может быть жизнеспособной альтернативой сухому и мокрому точению. Таким образом, можно сделать вывод, что правильное применение твердых смазок при обработке сплава Ti-6Al-4V приводит к снижению износа инструмента, что может привести к повышению производительности.

Высокая температура, возникающая во время токарной обработки, часто приводит к ряду проблем, таких как большая зона термического влияния, высокий износ инструмента, изменение твердости и микроструктуры заготовки, пригорание и его последствия и микротрещины¹⁸. Применение СОЖ в традиционном методе в некоторой степени уменьшает вышеуказанные проблемы за счет охлаждения и смазки зоны резания. Но при этом скорость охлаждения невелика. По этой причине метод нанесения тумана стал центром внимания исследователей и техников в области меха-

нической обработки как альтернатива традиционному охлаждению потоком. Концепция распыления СОЖ ранее называлась «почти сухой» обработкой. Минимизация потребности в СОЖ приводит к экономической выгоде и экологичности обработки. В этой работе были предприняты попытки разработать устройство для распыления СОЖ при точении среднеуглеродистых сталей. Этот эксперимент предназначен для определения износа инструмента и повышения температуры во время точения среднеуглеродистой стали режущим инструментом из быстрорежущей стали при различной глубине резания и скоростях шпинделя, а также скоростях резания. Скорость подачи всегда постоянна. Вышеупомянутая методика была выполнена для условий сухой резки, нанесения СОЖ струей и туманом. Система распыления СОЖ позволила снизить среднюю температуру поверхности раздела стружка-инструмент до 40% по сравнению с обычной системой охлаждения потоком в зависимости от условий резания. Система распыления с использованием настоящей технологии существенно снизила износ по задней поверхности и, следовательно, увеличила срок службы инструмента.

Как известно, ускоренный износ инструмента и его поломка являются серьезными проблемами в процессах микрообработки, таких как микрофрезерование. Традиционные процессы охлаждения потоком не подходят для микрофрезерования из-за чрезмерной силы столкновения между потоком жидкости и инструментом, который достаточно велик, чтобы повлиять на точность процесса резания. В работе¹⁸ представлена система охлаждения и смазки на основе распыления, которая подает распыленные СОЖ к микрофрезерному инструменту за счет использования оригинальной конструкции сопла, основанной на двух ортогонально направленных потоках. Система и сопло используются для исследования относительной важности охлаждения и смазки при микрофрезеровании холоднокатаного алюминия 6061 T6 двухканавочной концевой фрезой диаметром 0.508 мм. Шесть режимов резания оцениваются экспериментально на основе сил резания и стойкости инструмента. Смазка исследуется при двух концентрациях (10 и 25 %) полусинтетической СОЖ. Охлаждение исследовано с использованием распыленной деионизированной воды, а также сухой резки с охлаждением, обеспечиваемым вихревой трубой Ранка-Хилша. В качестве контроля использовали сухую резку. Статистические испытания показали важность смазки по сравнению с охлаждением при механической обработке в микромасштабе, поскольку деионизированная вода

показала худшие результаты из всех проведенных испытаний. По результатам экспериментов дают-ся рекомендации по проектированию будущих систем охлаждения и смазки микрообработки.

Отходы и выбросы от процессов механической обработки оказывают негативное воздействие на окружающую среду и здоровье человека¹⁹, поэтому в последнее время возросло использование экологически безопасных систем охлаждения или смазки. Этанол является идеальной охлаждающей жидкостью для высокоскоростной обработки, поскольку его вязкость ниже, чем у охлаждающих жидкостей на масляной основе. Низкая температура испарения этанола делает его эффективным методом охлаждения, а также устраняет необходимость утилизации и переработки. Влияние различных методов охлаждения/смазывания (минимальное количество смазки (MQL), этанол и водомасляная эмульсия) на износ инструмента, шероховатость поверхности и образование заусенцев было исследовано при микрофрезеровании суперсплава Inconel 718. После испытаний на резку были проведены анализы с помощью 3D-профилометра и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для определения шероховатости поверхности, механизма образования заусенцев и износа инструмента. Лучшее качество поверхности было получено в процессах резания в условиях MQL и в сухих условиях. Минимальный износ инструмента был получен в процессе резания с MQL. Уменьшение диаметра инструмента было на максимальном уровне в процессе резания этанолом. При оценке шероховатости поверхности метод с этанолом показал более стабильное состояние, чем процесс резания с использованием обычной СОЖ.

Микрофрезерование является одним из основных технологических процессов создания миниатюрных деталей, востребованных в настоящее время во многих отраслях промышленности²⁰. Как и в любых других процессах механической обработки, СОЖ используются для охлаждения и смазки во время микрофрезерования, хотя это может быть сложно из-за небольшой зоны резания. В этой работе исследуется влияние различных систем охлаждения и смазки, таких как сухая резка, влажная обработка и система минимального количества смазки, на такие характеристики, как качество поверхности и износ микроинструмента. В случае минимального количества смазки применяются два метода однофорсуночной и двухфорсуночной систем распыления, и их влияние на такие характеристики сравнивается друг с другом. Механические испытания проведены двухлезвийной микрофрезой диаметром 0.8 мм по титаново-

му сплаву Ti6Al4V. Результаты показали, что минимальное количество смазки эффективно как при охлаждении, так и при смазке, в то время как влажное нанесение не влияет на охлаждение. Наконец, использование минимального количества смазки приводит к меньшему износу инструмента и лучшему качеству поверхности по сравнению с сухими и влажными условиями, поэтому сопла с двумя соплами более выгодны при микрофрезеровании этого сплава.

В работе²¹ CCl_4 использовался в качестве смазки для обработки медных образцов. Установлено, что CCl_4 имеет много хороших эффектов при низкой скорости обработки, а также отсутствие эффекта при высокоскоростной резке. Так, потери на границе раздела стружки составили 0.005 м/с, коэффициент резания увеличился более чем на 23% и снижался до 7% при скорости резания 0.08 м/с, с другой стороны, угол трения уменьшался примерно с 37 до 11 % при увеличении скорости резания с 0.005 до 0.08 м/с.

Сообщается²², что современные процессы обработки сталкиваются с постоянным давлением затрат и высокими требованиями к качеству. Таким образом, отрасли должны постоянно выявлять возможности снижения производственных затрат, использовать экономические возможности и постоянно совершенствовать производственные процессы. Ключевая технология, представляющая возможности для экономии средств, связана с улучшением общей производительности операций резки и применения эффективных СОЖ.

В наших работах было показано, что расходы предприятия на закупку инструмента часто оказываются в несколько раз больше расходов на закупку СОЖ, что связано с высокой стоимостью сплавов металлов, используемых при изготовлении инструментов. Учитывая сказанное, повысив износостойкость инструментов и применяя высокотехнологические СОЖ, производство не только экономит, но и полностью окупает закупку самих СОЖ. Используя биостабильные СОЖ, которые могут работать годами, можно резко сократить статью расходов, связанных с процессом утилизации отработанных СОЖ. Кроме того, снижаются и расходы, связанные с приобретением второстепенных веществ: биоцидов, фунгицидов; промывок системы, пеногасителей и т.д., которые необходимы при использовании традиционных продуктов.

В Институте химии присадок Национальной Академии Наук Азербайджана проводятся систематические исследования в области разработки эффективных СОЖ на масляной, водной и эмульсионной основе, расширения их ассортимента

подбора сырья и компонентов для их производства, освоения опытно-промышленного производства этих продуктов, а также изучения принципов подбора высокоэффективных композиций СОЖ. Базовым компонентом для масляных СОЖ выбрано минеральное масло И-12, а в качестве компонентов СОЖ синтезирован ряд новых S-, P-, N-, Cl-, Me-содержащих производных ортозамещенных фенолов, β -арилкарбоновых кислот, тиофенолов, осерненные олигомеры этилена и пропилена фракций $C_{28}-C_{40}$ и $C_{18}-C_{27}$, а также нефтяные, полусинтетические, синтетические сульфонаты щелочноземельных металлов. С использованием синтезированных органических соединений в сочетании с различными типами товарных присадок в ИХП НАНА разработаны эффективные масляные СОЖ для обработки металлов резанием, в том числе для операций шлифования и алмазного хонингования деталей, которые по эксплуатационно-технологическим свойствам значительно превосходят широко применяемые образцы товарных СОЖ и не уступают лучшим зарубежным. Наиболее эффективные составы СОЖ ИХП-76, ИХП-100, ИХП-22 были испытаны при резании металлов. На основании результатов сравнительных испытаний СОЖ ИХП-76, ИХП-100, ИХП-22 рекомендуются к производственным испытаниям на операциях алмазного хонингования стальных деталей.

С целью замены ввозимых ранее в Республику Азербайджан масляных СОЖ серии МР с использованием меньшего количества синтезированных присадок различного функционального действия в ИХП НАНА разработаны новые композиции СОЖ на масляной основе, по эффективности не уступающие, а по ряду показателей и превосходящие их. Разработанные жидкости были испытаны на Бакинском заводе Бытовых Кондиционеров (БЗБК) при сверлении отверстий во втулке на автомате продольного точения, и некоторые из них (СОЖ ИХП-93 и СОЖ ИХП-94) были рекомендованы к использованию взамен товарных СОЖ МР-1у и МР-7, на ряде операций механической обработки деталей бытовых кондиционеров.

В настоящее время в лаборатории «Присадки к СОЖ» ИХП НАНА ведутся системные исследования по разработке более эффективных новых композиций СОЖ, улучшению их качеств путем применения присадок различного функционального назначения, изучению взаимосвязи между химическим составом, структурой и эффективностью отдельных компонентов СОЖ, их совместности в композициях; исследованию функциональных и эксплуатационных качеств; разработке технологии получения новых СОЖ, организации их промышленного производства и внедрения на машиностроительных заводах Республики Азербайджан.

Литература

1. Kivak M. Applications of cutting fluids on machining // 2-nd International Conference on Tribology «TurkeyTrib-18». – Turkey. – 126 p.
2. Deepak R., Johnson J., DevWins L. Optimization of Cutting Parameters and Fluid Application Parameters during Turning of OHNS Steel // *Procedia Engineering*. – 2014. – V.97. – Pp.172-177.
3. Tang L., Zhang Y., Changhe L. Biological Stability of Water-Based Cutting Fluids: Progress and Application // *Chinese Journal of Mechanical Engineering*. – 2022. – V.35, №3. – Pp.2645-2651.
4. Wong G., Sumaiya I., Reddy M. Recent progress and evolution of coolant usages in conventional machining methods: a comprehensive review // *Inter. Journal Adv. Manuf. Technol.* – 2022. – V.119, №1-2. – Pp.3-40.
5. Prasad K., Chakraborty S. A Quality Function Deployment-Based Model for Cutting Fluid Selection // *Advances in Tribology*. – 2016. – V.1. – Pp.1-10.
6. Mane S., Kumar S. Cutting Fluids and Cutting Fluid Application Techniques in Machining: A Review // *International Journal of Scientific and Engineering Research*. – 2018. – V.9, №3. – Pp.60-63.
7. Yan P., Rong Y., Wang G. The effect of cutting fluids applied in metal cutting process // *Proceedings of the Institution of the Mechanical Engineers. Part B. Journal of Engineering Manufacture*. – 2016. – V.230, №1. – Pp.157-162.

References

1. Kivak M. [Applications of cutting fluids on machining]. 2-nd International Conference on Tribology, TurkeyTrib-18, Turkey, 126 p.
2. Deepak R., Johnson J., DevWins L. [Optimization of Cutting Parameters and Fluid Application Parameters during Turning of OHNS Steel]. *Procedia Engineering*, 2014, vol.97, pp.172-177.
3. Tang L., Zhang Y., Changhe L. [Biological Stability of Water-Based Cutting Fluids: Progress and Application]. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, 2022, vol.35, no.3, pp.2645-2651.
4. Wong G., Sumaiya I., Reddy M. [Recent progress and evolution of coolant usages in conventional machining methods: a comprehensive review]. *Inter. Journal Adv. Manuf. Technol.*, 2022, vol.119, no.1-2, pp.3-40.
5. Prasad K., Chakraborty S. [A Quality Function Deployment-Based Model for Cutting Fluid Selection]. *Advances in Tribology*, 2016, vol.1, pp.1-10.
6. Mane S., Kumar S. [Cutting Fluids and Cutting Fluid Application Techniques in Machining: A Review]. *International Journal of Scientific and Engineering Research*, 2018, vol.9, no.3, pp.60-63.
7. Yan P., Rong Y., Wang G. [The effect of cutting fluids applied in metal cutting process]. *Proceedings of the Institution of the Mechanical Engineers. Part B. Journal of Engineering Manufacture*, 2016, vol.230, no.1, pp.157-162.

8. Shokoohi Y., Shekarian E. Application of Nanofluids in Machining Processes – A Review // *Journal of Nanoscience and Technology*.– 2016.– V.2, №1– Pp.59-63
9. Lotfi B., Lioua K., Kaouthar G. Application of nanofluids as cutting fluids in machining operations: a brief review // *Applied Nanoscience*.– 2022.– V.2, №2.– Pp.342-349
10. Kumar M.C., Vasu V. Nanofluids Application for Cutting Fluids // Chapter in book *Advances in Sustainable Machining and Manufacturing Processes*.– 2022.– CRC Press.– 29 p.
11. Bhargavi A., Prashantha K. Application of Nano Cutting Fluid under Minimum Quantity Lubrication (MQL) Technique to Improve Grinding of Ti – 6Al – 4V Alloy // *International Journal of Engineering Research and Technology*.– 2015.– V.3, №19.– Pp.1-16.
12. Hegab H., Darras B., Kishawy A. Sustainability Assessment of Machining with Nano-Cutting Fluids // *Procedia Manufacturing*.– 2018.– V.26.– Pp.245-254.
13. Dayun X. Different Methods of Cutting Fluid Application on Turning of a Difficult-to-Machine Steel // *Advanced Material Research*.– 2012.– V.628.– Pp.476-481.
14. Sanchez L.F., Palma G., Marinescu I. Effect of different methods of cutting fluid application on turning of a difficult-to-machine steel (SAE EV-8) // *Proceedings of the Institution of the Mechanical Engineers. Part B. Journal of Engineering Manufacture*.– 2012.– V.227.– №2.– Pp.220-234.
15. Priarone P., Robiglio M., Settineri L. Effectiveness of Minimizing Cutting Fluid Use when Turning Difficult-to-cut Alloys // *Procedia CIRP*.– 2015.– V.29.– Pp.341-346.
16. Sharma A., Leuyen K., Banerjee N. A review on localised and multi-point aerosol application in minimum quantity lubrication machining // *International Journal of Precision Technology*.– 2020.– V.9, №2-3.– Pp.1-10.
17. Moura R., Silva M., Machado R. The effect of application of cutting fluid with solid lubricant in suspension during cutting of Ti-6Al-4V alloy // *Wear*.– 2015.– V.332-333.– Pp.762-771.
18. Neyala S., Wifvat V., Johnson S. Relative Effects of Cooling and Lubrication in Micro-Milling of Aluminum and the Design of Atomization Cooling and Lubrication Systems // *International Mechanical Engineering Congress and Exposition ASME-2012*.– California.– USA.– 2012.– Pp.113-115.
19. Askiantas K., Adem C. The effects of cooling/lubrication techniques on cutting performance in micro-milling of Inconel 718 superalloy // *Procedia CIRP*.– 2018.– V.77.– Pp.70-73.
20. Rezaei H., Sadeghi M.H., Khosroabadi H. Comparing Cooling and Lubricating Effects of Different Cutting Fluid Applications in Micromilling Process // *Amirkabir Journal of Mechanical Engineering*.– 2020.– V.52, №3.– Pp.149-152.
21. Ali Saleh A. Effect Of The Application Of Carbon Tetrachloride Lubricant To A Cutting Operation // *Journal of Engineering and Development*.– 2013.– V.17, №4.– Pp.114-125.
22. Bhirud N.L., Gawande R., Patil C. Alternative Techniques for Reducing the Use of Cutting Fluids // *International Journal for Research in Engineering Application and Management*.– 2016.– V.42, №3.– Pp.1-7.
8. Shokoohi Y., Shekarian E. [Application of Nanofluids in Machining Processes – A Review]. *Journal of Nanoscience and Technology*, 2016, vol.2, no.1, pp.59-63.
9. Lotfi B., Lioua K., Kaouthar G. [Application of nanofluids as cutting fluids in machining operations: a brief review]. *Applied Nanoscience*, 2022, vol.2, no.2, pp.342-349.
10. Kumar M.C., Vasu V. [Nanofluids Application for Cutting Fluids]. Chapter in book *Advances in Sustainable Machining and Manufacturing Processes*, 2022, CRC Press, 29 p.
11. Bhargavi A., Prashantha K. [Application of Nano Cutting Fluid under Minimum Quantity Lubrication (MQL) Technique to Improve Grinding of Ti - 6Al - 4V Alloy]. *International Journal of Engineering Research and Technology*, 2015, vol.3, no.19, pp.1-16.
12. Hegab H., Darras B., Kishawy A. [Sustainability Assessment of Machining with Nano-Cutting Fluids]. *Procedia Manufacturing*, 2018, vol.26, pp.245-254.
13. Dayun X. [Different Methods of Cutting Fluid Application on Turning of a Difficult-to-Machine Steel]. *Advanced Material Research*, 2012, vol.628, pp.476-481.
14. Sanchez L.F., Palma G., Marinescu I. [Effect of different methods of cutting fluid application on turning of a difficult-to-machine steel (SAE EV-8)]. *Proceedings of the Institution of the Mechanical Engineers. Part B. Journal of Engineering Manufacture*, 2012, vol.227, no.2, pp.220-234.
15. Priarone P., Robiglio M., Settineri L. [Effectiveness of Minimizing Cutting Fluid Use when Turning Difficult-to-cut Alloys]. *Procedia CIRP*, 2015, vol.29, pp.341-346.
16. Sharma A., Leuyen K., Banerjee N. [A review on localised and multi-point aerosol application in minimum quantity lubrication machining]. *International Journal of Precision Technology*, 2020, vol.9, no.2-3, pp.1-10.
17. Moura R., Silva M., Machado R. [The effect of application of cutting fluid with solid lubricant in suspension during cutting of Ti-6Al-4V alloy]. *Wear*, 2015, vol.332-333, pp.762-771.
18. Neyala S., Wifvat V., Johnson S. [Relative Effects of Cooling and Lubrication in Micro-Milling of Aluminum and the Design of Atomization Cooling and Lubrication Systems]. *International Mechanical Engineering Congress and Exposition ASME-2012*, California, USA, 2012, pp.113-115.
19. Askiantas K., Adem C. [The effects of cooling/lubrication techniques on cutting performance in micro-milling of Inconel 718 superalloy]. *Procedia CIRP*, 2018, vol.77, pp.70-73.
20. Rezaei H., Sadeghi M.H., Khosroabadi H. [Comparing Cooling and Lubricating Effects of Different Cutting Fluid Applications in Micromilling Process]. *Amirkabir Journal of Mechanical Engineering*, 2020, vol.52, no.3, pp.149-152.
21. Ali Saleh A. [Effect Of The Application Of Carbon Tetrachloride Lubricant To A Cutting Operation]. *Journal of Engineering and Development*, 2013, vol.17, no.4, pp.114-125.
22. Bhirud N.L., Gawande R., Patil C. [Alternative Techniques for Reducing the Use of Cutting Fluids]. *International Journal for Research in Engineering Application and Management*, 2016, vol.42, no.3, pp.1-7.

Г. А. Розит (асп.), Е. Э. Клен (д.фарм.н., доц., зав.каф.), Ф. А. Халиуллин (д.фарм.н., проф.)

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ТИЕТАНСОДЕРЖАЩИХ 2-[5-БРОМ-2,4-ДИГИДРО-3-ОКСО-1,2,4-ТРИАЗОЛИЛ-4]-УКСУСНЫХ КИСЛОТ И ИХ СОЛЕЙ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Башкирский государственный медицинский университет Минздрава России,
кафедра фармацевтической химии с курсами аналитической и токсикологической химии
450008, г. Уфа, ул. Ленина, 3; e-mail.ru: rozit1993@mail.ru

G. A. Rosit, E. E. Klen, F. A. Khaliullin

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE OF THIETANE-CONTAINING 2-[5-BROMO-2,4-DIHYDRO-3-OXO-1,2,4-TRIAZOLYL-4]ACETIC ACID AND THEIR SALTS BY IR SPECTROSCOPY

Bashkir State Medical University of the Ministry of Health of the Russian Federation
3, Lenina Str., 450008, Ufa, Russia; e-mail.ru: rozit1993@mail.ru

Для проведения дальнейших фармакологических исследований синтезированных ранее авторами солей тиетансодержащих 2-[5-бром-2,4-дигидро-3-оксо-1,2,4-триазолил-4]уксусных кислот, влияющих на систему гемостаза, требуется их стандартизация, частью которой является анализ ИК-спектров. Для регистрации ИК-спектров использованы соли тиетансодержащих 2-[5-бром-2,4-дигидро-3-оксо-1,2,4-триазолил-4]уксусных кислот, установлены основные колебательные частоты 1,2,4-триазол-3-онового фрагмента и заместителей. Данные ИК-спектрометрии представляют интерес для идентификации тиетансодержащих 5-бром-2,4-дигидро-1,2,4-триазол-3-онов.

Ключевые слова: 2,4-дигидро-1,2,4-триазол-3-он; идентификация; ИК-спектры; тиетан.

Previously, we synthesized salts of thietane-containing 2-[5-bromo-2,4-dihydro-3-oxo-1,2,4-triazolyl-4]acetic acids, which affect the hemostasis system. For further pharmacological studies, their standardization is required, part of which is the analysis of IR spectra. IR spectra were recorded using salts of thietane-containing 2-[5-bromo-2,4-dihydro-3-oxo-1,2,4-triazolyl-4]acetic acids, were used to record IR spectra and to determine the main vibrational frequencies of 1,2,4-triazol-3-one fragment and substituents. IR spectrometry data are of interest for the identification of thietane containing 5-bromo-2,4-dihydro-1,2,4-triazol-3-ones.

Key words: 2,4-dihydro-1,2,4-triazol-3-one; identification; IR spectra; thietane.

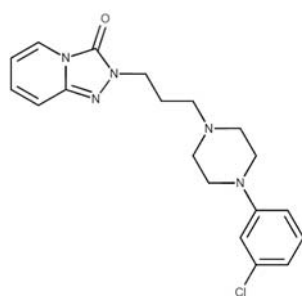
Важным классом гетероциклических соединений, представляющих значительный интерес вследствие разнообразия химических превращений и возможностей практического применения, являются 2,4-дигидро-1,2,4-триазол-3-оны. Они обладают широким спектром фармакологической активности: антидепрессивной, противогрибковой, противомикробной, гемореологической¹⁻⁴. На основе триазолона созданы лекарственные препараты – тразодон, апрепитант, фосапрепитант и др. (рис. 1)⁵.

Среди тиетансодержащих 4-алкил-5-бром-2,4-дигидро-1,2,4-триазол-3-онов найдены перс-

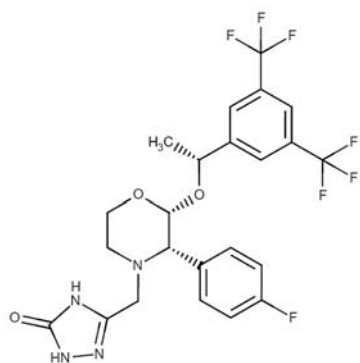
пективные соединения, проявляющие антидепрессивную¹ и антиагрегантную активности⁴. Для проведения дальнейших фармакологических исследований синтезированных соединений требуется их стандартизация и контроль качества.

В настоящее время ИК-спектроскопия широко используется в анализе и контроле качества лекарственных средств^{6,7}. ИК-спектры индивидуальны для каждого химического соединения, а возможность по спектру установить наличие определенных групп атомов, характер связей и тем самым судить о качественном составе и строении вещества используется для качественного анализа соединений⁸.

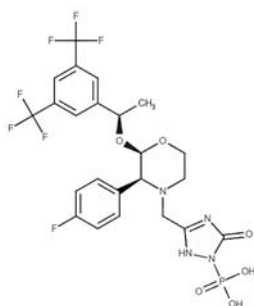
Дата поступления 01.06.22



Тразодон



Апрепитант



Фосапрепитант

Рис.1. Лекарственные средства, производные 1,2,4-триазол-3-она

Поэтому целью настоящей работы является анализ ИК-спектров тиетансодержащих 2-[5-бром-2,4-дигидро-3-оксо-1,2,4-триазолил-4]уксусных кислот и их солей для разработки методов определения их подлинности.

Материалы и методы

Для регистрации ИК-спектров использованы: 2-[5-бром-2,4-дигидро-3-оксо-2-(тиетанил-3)-1,2,4-триазолил-4] **1**, 2-[5-бром-2,4-дигидро-3-оксо-2-(1,1-диоксотиедан-3)-1,2,4-триазолил-4]уксусные кислоты **2**, соли тиетансодержащих 2-[5-бром-2,4-дигидро-3-оксо-1,2,4-триазолил-4]уксусных кислот **3а-ж**, **4а-ж** ⁴.

Инфракрасные (ИК) спектры зарегистрированы на спектрометре Инфралюм ФТ-02 Фурье с преобразованием в таблетках с бромидом калия. Разрешение – 2 см⁻¹, спектральный диапазон – 400–4000 см⁻¹. Вещество (2 мг), предназначенное для испытания, растирали с 150–200 мг тщательно измельченного и высушенного бромида калия, добиваясь необходимой однородности, и прессовали в диск в течение 2–5 мин.

Результаты и обсуждение

Ранее нами синтезированы соли **3а-ж**, **4а-ж** реакциями кислот **1**, **2** с основаниями по методике, описанной в работе (рис. 2) ⁴. Соли представляют собой белые кристаллические вещества.

В ИК-спектрах кислот **1**, **2** и солей **3а-ж**, **4а-ж** можно выделить полосы поглощения характерные для гетероциклической части. Так, полосы поглощения в области 1699-1531 см⁻¹ связаны с валентными колебаниями связей N=C и C=O 1,2,4-триазолона. В области 1195-1174 см⁻¹ наблюдаются валентные колебания C–N-связей, а интенсивная полоса поглощения около 1079-1016 см⁻¹ принадлежит деформационным колебаниям C–Br-связи.

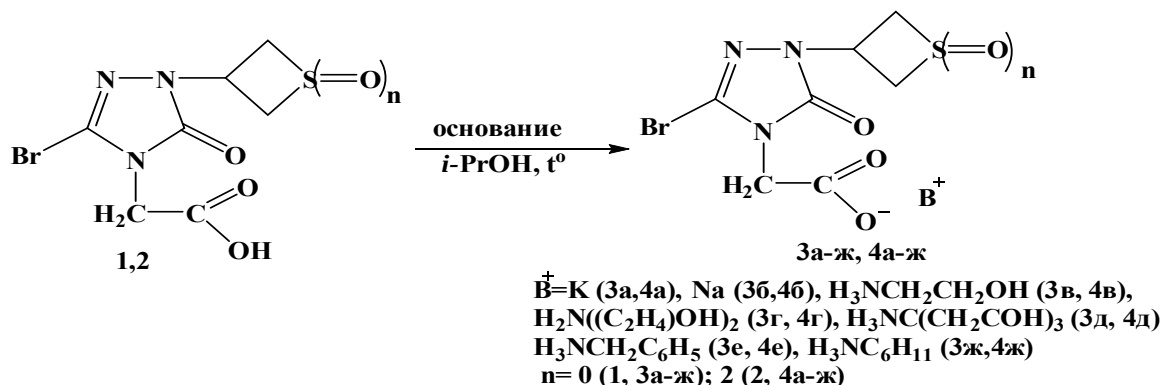


Рис. 2. Схема синтеза солей тиетансодержащих 2-[5-бром-2,4-дигидро-3-оксо-1,2,4-триазолил-4]уксусных кислот **3а-ж**, **4а-ж**

Основные колебательные частоты (см⁻¹) в ИК-спектрах соединений

№	ИК-спектр, ν , δ , см ⁻¹ (таб. KBr)
1	636 (ν S(CH ₂) ₂); 1054 (δ C–Br); 1175, 1192 (ν C–N); 1521 (ν C=N); 1690 (ν C ³ =O); 1752 (ν C=O); 2841–3249 (ν OH)
2	641 (ν S(CH ₂) ₂); 1078 (δ C–Br); 1106, 1220 (ν C–N); 1145, 1334 (ν SO ₂); 1530 (ν C=N); 1711 (ν C ³ =O); 1735 (ν C=O); 2864–3204 (ν OH)
3а	640 (ν S(CH ₂) ₂); 1046 (δ C–Br); 1171, 1188 (ν C–N); 1522 (ν C=N); 1387, 1633 (ν COO ⁻); 1686 (ν C=O)
4а	632 (ν S(CH ₂) ₂); 1075 (δ C–Br); 1188, 1198 (ν C–N); 1137, 1317 (ν SO ₂); 1532 (ν C=N); 1385, 1633 (ν COO ⁻); 1696 (ν C=O)
3б	649 (ν S(CH ₂) ₂); 1046 (δ C–Br); 1171, 1204 (ν C–N); 1524 (ν C=N); 1385, 1633 (ν COO ⁻); 1690 (ν C=O)
4б	655 (ν S(CH ₂) ₂); 1069 (δ C–Br); 1175, 1204 (ν C–N); 1137, 1319 (ν SO ₂); 1540 (ν C=N); 1380, 1629 (ν COO ⁻); 1721 (ν C=O)
3в	648 (ν S(CH ₂) ₂); 1069 (δ C–Br); 1111, 1228 (ν C–N); 1138, 1320 (ν SO ₂); 1323–1350 (ν C–O); 1530 (ν C=N); 1383, 1619 (ν COO ⁻); 1646 (δ N–H); 1706 (ν C=O); 2866–3070 (ν N ⁺ –H), 3229–3531 (ν NH+ ν OH)
4в	642 (ν S(CH ₂) ₂); 1069 (δ C–Br); 1173, 1184 (ν C–N); 1290–1329 (ν C–O); 1528 (ν C=N); 1553 (δ N–H); 1381, 1596 (ν COO ⁻); 1696 (ν C=O); 2920–3006 (ν N ⁺ –H), 3090–3392 (ν NH+ ν OH)
3г	647 (ν S(CH ₂) ₂); 1069 (δ C–Br); 1165; 1178 (ν C–N); 1251–1327 (ν C–O); 1526 (ν C=N); 1596 (δ N–H); 1389, 1639 (ν COO ⁻); 1676 (ν C=O); 2878–3012 (ν N ⁺ –H), 3274–3545 (ν NH+ ν OH)
4г	651 (ν S(CH ₂) ₂); 1063 (δ C–Br); 1186, 1202 (ν C–N); 1140, 1321 (ν SO ₂); 1288–1306 (ν C–O); 1536 (ν C=N); 1386, 1604 (ν COO ⁻); 1620 (δ N–H); 1745 (ν C=O); 2945–3045 (ν N ⁺ –H), 3291–3565 (ν NH+ ν OH)
3д	651 (ν S(CH ₂) ₂); 1079 (δ C–Br); 1169, 1184 (ν C–N); 1247–1338 (ν C–O); 1530 (ν C=N); 1389, 1602 (ν COO ⁻); 1651 (δ N–H); 1704 (ν C=O); 2830–2975 (ν N ⁺ –H), 3215–3324 (ν NH), 3312–3422 (ν OH)
4д	630 (ν S(CH ₂) ₂); 1063 (δ C–Br); 1178, 1200 (ν C–N); 1137, 1313 (ν SO ₂); 1284–1312 (ν C–O); 1538 (ν C=N); 1600 (δ N–H); 1385, 1626 (ν COO ⁻); 1702 (ν C=O); 2918–3092 (ν N ⁺ –H), 3186–3438 (ν NH+ ν OH)
3е	647 (ν S(CH ₂) ₂); 1063 (δ C–Br); 1155, 1186 (ν C–N); 1534 (ν C=N); 1378, 1653 (ν COO ⁻); 1694 (ν C=O); 2947–3059 (ν N ⁺ –H)
4е	649 (ν S(CH ₂) ₂); 1065 (δ C–Br); 1178, 1202 (ν C–N); 1141, 1323 (ν SO ₂); 1536 (ν C=N); 1374, 1657 (ν COO ⁻); 1698 (ν C=O); 2967–3139 (ν N ⁺ –H)
3ж	640 (ν S(CH ₂) ₂); 1063 (δ C–Br); 1157, 1185 (ν C–N); 1530 (ν C=N); 1388, 1687 (ν COO ⁻); 1720 (ν C=O); 2942–3088 (ν N ⁺ –H)
4ж	647 (ν S(CH ₂) ₂); 1063 (δ C–Br); 1186; 1198 (ν C–N); 1145, 1329 (ν SO ₂); 1528 (ν C=N); 1387, 1635 (ν COO ⁻); 1723 (ν C=O); 2855–3021 (ν N ⁺ –H)

Присутствие в ИК-спектрах соединений **3а-ж**, **4а-ж** полос поглощения валентных колебаний S(CH₂)₂-группы в интервале 630–655 см⁻¹, свидетельствует о наличии тиетанового цикла. В ИК-спектрах тиетандиоксидов **4а-ж** дополнительно появляются полосы поглощения симметричных и асимметричных колебаний ν S(=O)₂-группы в интервалах 1334–1317 см⁻¹ и 1145–1137 см⁻¹.

Высокоинтенсивные колебания ν C=O-группы кислот **1**, **2** наблюдаются в интервале 1735–1752 см⁻¹. Валентные колебания связей карбоксилат иона регистрируются в интервалах 1701–1626 см⁻¹ и 1389–1378 см⁻¹. В ИК-спектрах алкиламмониевых солей **3в-д**, **4в-д** регистрируются уширенные полосы поглощения в интервале 3043–2830 см⁻¹, характерные для валентных колебаний N⁺-H-группы. В ИК-спектрах гидроксиалкиламмониевых солей **3в-е**, **4в-е** дополнительно регистри-

руются валентные колебания связей С–О в интервале 1350–1247 см⁻¹, а полоса поглощения валентных колебаний N–H-связи перекрывается с полосой поглощения валентных колебаний О–Н-связи, образуя уширенную полосу поглощения в интервале 3545–3090 см⁻¹. Низкоинтенсивные деформационные колебания N–H-связи проявляются в интервале 1651–1553 см⁻¹ (табл.1) ^{7, 8}.

Таким образом, в результате проведенных исследований определены основные полосы поглощения триазолонового, тиетанового и тиетандиоксидного циклов, а также колебательные полосы, характерные для алкиламмониевых солей. Подтверждено строение солей тиетансодержащих 2-[5-бром-2,4-дигидро-3-оксо-1,2,4-триазолил-4]уксусных кислот. Установлено, что ИК-спектроскопия может быть использована для подтверждения подлинности синтезированных соединений.

Литература

1. Патент РФ №2459818 С1. Производные 5-бром-2-(тиетан-3-ил)-2,4-дигидро-3Н-1,2,4-триазол-3-она, проявляющие антидепрессивную активность / Клен Е. Э., Никитина И. Л., Гильманова А. Г. и др. // Заявл. 06.05.2011; опубл. 27.08.2012.
2. Вартанян Р. С. Синтез основных лекарственных средств. – М.: Мед. информ. агентство (МИА), 2005. – 843 с.
3. Pitucha M., Chodkowska A., Maciejewski M., et al. Synthesis and antinociceptive activity of 4,4'-bis(1-substituted-semicarbazidyl)diphenylmethane and 4,4'-bis(5-substituted-2,4-dihydro-3-oxo-3H-1,2,4-triazol-4-yl)diphenylmethane derivatives // *Monatsh Chem.* – 2010. – Pp.199-203.
4. Гуревич К. Г., Ураков А. Л., Розит Г. А. и др. Синтез, антиагрегантная и антикоагулянтная активность солей тиетансодержащих 2-[5-бром-2,4-дигидро-3-оксо-1,2,4-триазол-4-ил]уксусных кислот // *Химико-фармацевтический журнал.* – 2021. – Т.55, №5. – С.3-8.
5. <https://go.drugbank.com/>
6. Красильникова Л. А., Кусякина А. Н., Редькин Н. А. ИК-Фурье спектроскопия в идентификации веществ и материалов // *Вестник молодых ученых и специалистов Самарского государственного университета.* – 2017. – №2(11). – С.86-94.
7. Нечипоренко А. П., Орехова С. М., Плотникова Л. В. и др. Специализированный практикум по физико-химическим методам анализа: электронная и ИК-спектроскопия отражения, люминесцентная и рентгенофлуоресцентная спектроскопия, рефрактометрия, термометрия, кинетическая рН-метрия, индикаторный метод – РЦА. Теория и практика. Часть II. – СПб: Университет ИТМО, 2016. – 181 с.
8. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффолтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. – М.: Мир; БИНОМ. Лаб. знаний, 2006. – 439 с.

References

1. Klen E. E., Nikitina I. L., Gilmanova A. G. et al. *Proizvodnyye 5-brom-2-(tiyetan-3-il)-2,4-digidro-3H-1,2,4-triazol-3-ona, proyavlyayushchiye antidepressivnyuyu aktivnost'* [Derivatives of 5-bromo-2-(thietane-3-yl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-one exhibiting antidepressant activity]. *Patent RF* no.2459818 C1, 2012.
2. Vartanyan R.S. *Sintez osnovnykh lekarstvennykh sredstv* [Synthesis of basic medicines]. Moscow, MIA Publ., 2005, 843 p.
3. Pitucha M., Chodkowska A., Maciejewski M., et al. [Synthesis and antinociceptive activity of 4,4'-bis(1-substituted-semicarbazidyl)diphenylmethane and 4,4'-bis(5-substituted-2,4-dihydro-3-oxo-3H-1,2,4-triazol-4-yl)diphenylmethane derivatives]. *Monatsh Chem*, 2010, pp.199-203.
4. Gurevich K.G., Urakov A.L., Rosit G.A. et al. *Sintez, antiagregantnaya i antikoagulyantnaya aktivnost' soley tiyetansoderzhashchikh 2-[5-brom-2,4-digidro-3-okso-1,2,4-triazolil-4]uksusnykh kislot* [Synthesis, antiaggregant and anticoagulant activity of 2-[5-bromo-2,4-dihydro-3-oxo-1,2,4-triazolyl-4]acetic acid salts]. *Khimiko-farmatsevticheskiy zhurnal* [Chemical and Pharmaceutical Journal], 2021, vol.55, no.5, pp.3-8.
5. <https://go.drugbank.com/>
6. Krasilnikova L. A., Kusakina A. N., Redkin N. A. *IK-Fur'ye spektrometriya v identifikatsii veshchestv i materialov* [FT-IR spectrometry in the identification of substances and materials]. *Vestnik molodykh uchennykh i spetsialistov Samarskogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of young scientists and specialists of Samara State University], 2017, no.2(11), p.86-94.
7. Nechiporenko A. P., Orekhova S. M., Plotnikova L. V. et al. *Spetsializirovannyi praktikum po fiziko-khimicheskim metodam analiza: elektronnyaya i IK-spektroskopiya otrazheniya, lyuminestsentnaya i rentgenofluorestsentnaya spektroskopiya, refraktometriya, termometriya, kineticheskaya rN-metriya, indikatornyy metod – RTSA. Teoriya i praktika. Chast' II* [Specialized workshop on physical and chemical methods of analysis: electronic and infrared reflectance spectroscopy, luminescence and X-ray fluorescence spectroscopy, refractometry, thermometry, kinetic pH-metry, indicator method – RCA. Theory and practice. Part II. Textbook]. Saint Petersburg, ITMO University Publ., 2016, 181 p.
8. Prech E., Bulmann F., Affolter K. *Opredeleniye stroeniya organicheskikh soyedineniy. Tablitsy spektral'nykh dannykh* [Determination of the structure of organic compounds. Tables of spectral data]. Moscow, Mir Publ., 2006, 439 p.

Д. С. Шапенова (к.х.н., проф.)

**RH-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ АЛЛИЛИРОВАНИЕ
ЭТИЛ-2-АМИНО-4-МЕТИЛТИАЗОЛ-5-КАРБОКСИЛАТА***Тюменский государственный университет, кафедра органической и экологической химии
625003, г. Тюмень, ул. Перекопская, д. 15а; e-mail: d.s.shapenova@utmn.ru*

D. S. Shapenova

**RH-CATALYZED ALLYLATION
OF ETHYL 2-AMINO-4-METHYLTHIAZOLE-5-CARBOXYLATE***Tyumen State University**15a, Perekopskaya Str., 625003 Tyumen, Russia; e-mail: d.s.shapenova@utmn.ru*

Впервые осуществлено региоселективное присоединение этил-2-амино-4-метилтиазол-5-карбоксилата к циклогексилаллену в присутствии дифосфинного комплекса родия и протонных кислот. В предложенных условиях реакция протекает с образованием N-аллилпроизводного с разветвленным строением аллильной группы; побочный процесс – изомеризация аллена в соответствующей диен не наблюдается. Скрининг условий позволил выбрать 1,2-дихлорэтан в качестве оптимального растворителя и дифенилфосфат в качестве эффективного сокатализатора.

Ключевые слова: 2-аминотиазол; аллилирование; гидроаминирование; гомогенный металлокомплексный катализ; дифосфиновые комплексы родия; циклогексилаллен.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения государственного задания №4.9979.2017/5.2.

Производные 2-аминотиазол-5-карбоновой кислоты, замещенные по экзоциклическому атому азота, проявляют разнообразную биологическую активность^{1–3}. В частности, N-аллилзамещенные 2-аминотиазол-5-карбоксилаты рассматриваются как перспективные лекарственные средства, обладающие противоэпиземным и противовирусным действием⁴.

Присоединение N-нуклеофилов к алленам (гидроаминирование), катализируемое переходными металлами, активно разрабатывается в последние годы, так как позволяет вводить сложные аллильные заместители к атому азота⁵. При этом

The regioselective addition of ethyl 2-amino-4-methylthiazole-5-carboxylate to cyclohexylallene in the presence of a diphosphine complex of rhodium and protic acids was carried out for the first time. Under the proposed conditions, the reaction proceeds with the formation of N-allyl derivative with a branched structure of the allyl group; allene isomerization to the corresponding diene is not observed. The conditions screening led to 1,2-dichloroethane as the optimal solvent and diphenyl phosphate as an effective co-catalyst.

Key words: 2-aminothiazole; allylation; cyclohexylallene; homogeneous metal complex catalysis; hydroamination; rhodium diphosphine complexes

The work was carried out with the financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the framework of the state assignment No.4.9979.2017/5.2.

направление присоединения определяет выбор катализатора. Так, фосфиновые комплексы платины⁶, золота^{7, 8} и палладия^{9, 10} приводят с хорошими выходами к N-аллиламинам линейного строения, тогда как использование комплексов родия¹¹ в качестве катализаторов ведет к разветвленным продуктам N-аллилирования. Комплексы родия с ферроцен-содержащими дифосфиновыми лигандами семейства Josiphos и JosPOphos позволяют осуществить гидроаминирование алленов разнообразными N-нуклеофилами с высокой регио- и энантиоселективностью^{10, 12, 13}.

С целью получения веществ с потенциальной биологической активностью было изучено взаимодействие этил-2-амино-4-метилтиазол-5-кар-

Дата поступления 18.03.22

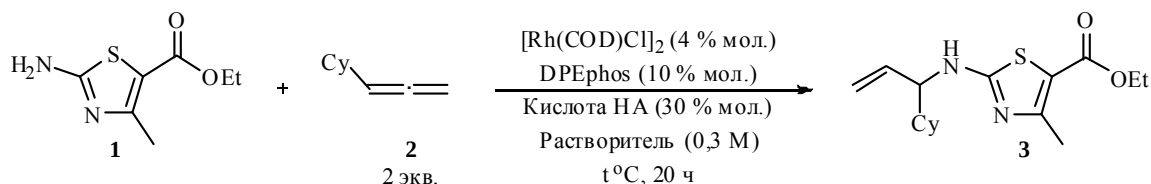


Схема 1. Аллилирование этил-2-амино-4-метилтиазол-5-карбоксилата 1

боксилата **1** с циклогексилалленом **2**, катализируемое дифосфиновым комплексом родия (генерируется *in situ* из димера 1,5-циклооктадиенродий (I) хлорида $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ и лиганда бис(2-дифенилфосфино)дифенилового эфира DPEphos). В ходе проведенных исследований (табл. 1) было установлено, что реакция протекает региоселективно с образованием продукта N-аллилирования разветвленного строения **3** (схема 1).

В ЯМР ^1H спектре соединения **3** имеются сигналы, характерные для аллильной группы: два дублета триплетов при 5.21 и 5.24 м.д., отвечающие метиленовой группе, и дублет дублетов при 5.69 м.д., которые дают протоны СН-группы двойной связи. Аллильный протон дает сигнал в области 3.52–3.64 м.д. Спин-спиновое взаимодействие протонов аллильной группы подтверждается величинами КССВ.

Нами установлено, что для осуществления гидроаминирования аллена **2** аминотиазолом **1** решающее значение имеет введение протонных кислот, в их отсутствие реакция не протекает (табл. 1, строки 1, 2). Это обстоятельство отличает данный процесс от аллилирования анилинов ^{13} и связано с низкой нуклеофильностью и основностью субстрата **1** (для сравнения, значение pK_a анилина больше на 10 единиц, чем pK_a аминотиазола **1** ^{14}). Например, при вовлечении в аналогичные превращения анилинов, содержащих электроноакцепторные группы, выходы N-аллиламинов снижаются практически в 2 раза ^{13} . В каталитическом процессе промежуточно образуется π -аллильный комплекс родия, имеющий электрофильные свойства, и результат его взаимодействия со вторым реагентом будет определяться именно нуклеофильными свойствами субстрата **1**.

После оптимизации условий (среда, температура) продукт **3** был получен нами с выходом 49% (табл. 1, строка 10). Среди опробованных условий наилучший результат наблюдали с 1,2-дихлорэтаном (DCE) при 90 °C. С препаративной точки зрения применение дифенилфосфата (DPP) в качестве протонной кислоты является более удобным по сравнению с пиридиний п-толуолсульфонатом (PPTS), так как позволяет практически полностью остановить побочный

процесс – изомеризацию аллена в соответствующий диен.

Таким образом, предложены условия для родий-катализируемого аллилирования этил-2-амино-4-метилтиазол-5-карбоксилата (**1**) – субстрата с пониженной нуклеофильностью. Использование протонной кислоты как сокатализатора позволило получить продукт N-аллилирования разветвленного строения с приемлемым препаративным выходом. Разрабатывается стереоселективный вариант процесса.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C сняты в CDCl_3 на приборе Bruker AVANCE II, рабочая частота 400 и 100 МГц соответственно, внутренний стандарт – сигналы растворителя. Масс-спектры высокого разрешения получены на приборе Thermo Scientific Exactive, тип ионизации ESI (напряжение 4–5 кВ, температура переходной трубки: 250–300 °C, испаритель: 300–400 °C). ИК-спектры зарегистрированы на приборе ФСМ-1201 в тонком слое образца.

Тонкослойную хроматографию проводили на пластинках Sorbfil CTX-1A, элюент – смесь петролейного эфира 40–70 (ПЭ) с этилацетатом (ЭА). Проявление пластинок осуществляли в хроматографическом облучателе УФС 254/365, на длине волны 254 нм. Для флэш-хроматографии использовали силикагель 60 фирмы Merck с зернением 40–63 мкм.

Этил-2-амино-4-метилтиазол-5-карбоксилат (1) и циклогексилаллен (2) получали по методикам ^{15} и ^{16} соответственно.

Родий-катализируемое аллилирование проводили в атмосфере аргона в соответствии с ^{17} . Растворители перегоняла над обезвоживающими агентами непосредственно перед использованием.

Этил-2-[(1-циклогексилаллил)амино]-4-метилтиазол-5-карбоксилат (3). В пробирку Шленка в постоянном токе аргона поместили 56 мг (0.3 ммоль) **1**, 6 мг (4% мол.) димера 1,5-циклооктадиенродий(I) хлорида, 16.2 мг (10% мол.) бис(2-дифенилфосфино)дифенилового эфира DPEphos. Добавили 1 мл безводного DCE и 22.5 мг (30% мол.) DPP, перемешивали в течение

Скрининг условий родий-катализируемого аллилирования

№ п/п	Кислота НА	Растворитель	Температура, °С	Выход, % ЯМР ^а /препаративный
1 ^б	–	THF	70	Реакция не идет
2	–	DCE или DCE/EtOH (4:1)	70	Реакция не идет
3 ^б	PPTS	CH ₃ CN	70	<5
4	PPTS	PhCH ₃	70	10/–
5	PPTS	PhCF ₃	70	38/35
6	PPTS	PhCF ₃ /EtOH (3:1)	70	39/36
7	PPTS	DCE	70	37/34
8	PPTS	DCE	80	43/39
9	DPP	DCE	70	38/36
10	DPP	DCE	90	55/49

^а – выход ЯМР ¹H определяли относительно дибромметана, эквивалентное количество которого вводили непосредственно в реакционную массу перед анализом

^б – продолжительность реакции 40 ч

10 мин при комнатной температуре, затем добавили 90 мкл (2 экв.) циклогексилаллена, пробирку герметично закрыли и нагревали при 90 °С в течение 20 ч. Реакционную массу упаривали, остаток очищали флэш-хроматографией, элюент ПЭ/ЭА 10:1. Выход 45 мг (49 %), бледно-желтое масло, *R*_f 0.37 (ПЭ/ЭА 4:1). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3200 ш (NH), 1702 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.83-1.27 м (4H), 1.31 т (3H, CH₂CH₃, *J* 7.1 Гц), 1.46-1.59 м

(1H), 1.60-1.87 м (5H), 2.52 с (3H, CH₃), 3.52-3.64 м (1H, CH), 4.25 к (2H, CH₂CH₃, *J* 7.1 Гц), 5.21 дт (1H, =CH₂, *J* 10.3, 1.2 Гц), 5.24 дт (1H, =CH₂, *J* 17.1, 1.3 Гц), 5.69 ддд (1H, CH=CH₂, *J* 17.0, 10.3, 6.5 Гц), 5.93 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 14.6, 17.5, 26.0, 26.1, 26.3, 28.9, 29.4, 42.5, 60.4, 64.6, 109.4, 117.4, 135.4, 159.6, 162.8, 171.1. HR-MS (C₁₆H₂₅N₂O₂S; [M+H]⁺, поз. ESI): вычислено: 309.1637, найдено: 309.1631.

Литература

1. Srivastava V., Gupta S.P., Siddiqi M.I., Mishra B.N. 3D-QSAR studies on quinazoline antifolate thymidylate synthase inhibitors by CoMFA and CoMSIA models // *Eur. J. Med. Chem.* – 2010. – V.45, №4. – Pp.1560-1571.
2. Das J., Chen P., Norris D., Padmanabha R., Lin J., Moquin R.V., Shen Z., Cook L.S., Doweiko A.M., Pitt S., Pang S., Shen D.R., Fang Q., de Fex H.F., McIntyre K.W., Shuster D.J., Gillooly K.M., Behnia K., Schieven G.L., Wityak J., Barrish J.C. 2-aminothiazole as a novel kinase inhibitor template. Structure-activity relationship studies toward the discovery of N-(2-chloro-6-methylphenyl)-2-[[6-[4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazinyl]-2-methyl-4-pyrimidinyl]amino]-1,3-thiazole-5-carboxamide (dasatinib, BMS-354825) as a potent pan-Src kinase inhibitor // *J. Med. Chem.* – 2006. – V.49, №23. – Pp.6819-6832.
3. Pratt J., Jae H.-S., Rosenberg S., Spina K., Winn M., Buckner S., Novosad E., Kerkman D., Shiosaki K., Opgenorth T., DeBemardis J. 5-Membered ring heterocyclic carboxylic acids as angiotensin II antagonists // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 1994. – V.4, №1. – Pp.169-172.
4. Studzinska R., Karczmarzka-Wodzka A., Kozakiewicz A., Kolodziejska R., Paprocka R., Wroblewski M., Augustynska B., Modzelewska-Banachiewicz B. 2-Allylaminothiazole and 2-allylaminodihydrothiazole

References

1. Srivastava V., Gupta S.P., Siddiqi M.I., Mishra B.N. [3D-QSAR studies on quinazoline antifolate thymidylate synthase inhibitors by CoMFA and CoMSIA models]. *Eur. J. Med. Chem.*, 2010, vol.45, no.4, pp.1560-1571.
2. Das J., Chen P., Norris D., Padmanabha R., Lin J., Moquin R.V., Shen Z., Cook L.S., Doweiko A.M., Pitt S., Pang S., Shen D.R., Fang Q., de Fex H.F., McIntyre K.W., Shuster D.J., Gillooly K.M., Behnia K., Schieven G.L., Wityak J., Barrish J.C. [2-aminothiazole as a novel kinase inhibitor template. Structure-activity relationship studies toward the discovery of N-(2-chloro-6-methylphenyl)-2-[[6-[4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazinyl]-2-methyl-4-pyrimidinyl]amino]-1,3-thiazole-5-carboxamide (dasatinib, BMS-354825) as a potent pan-Src kinase inhibitor]. *J. Med. Chem.*, 2006, vol.49, no.23, pp.6819-6832.
3. Pratt J., Jae H.-S., Rosenberg S., Spina K., Winn M., Buckner S., Novosad E., Kerkman D., Shiosaki K., Opgenorth T., DeBemardis J. [5-Membered ring heterocyclic carboxylic acids as angiotensin II antagonists]. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 1994, vol.4, no.1, pp.169-172.
4. Studzinska R., Karczmarzka-Wodzka A., Kozakiewicz A., Kolodziejska R., Paprocka R., Wroblewski M., Augustynska B., Modzelewska-Banachiewicz B. [2-Allylaminothiazole and 2-allylaminodihydrothiazole

derivatives: synthesis, characterization, and evaluation of bioactivity // *Monatsh. Chem.*– 2015.– V.146, №10.– Pp.1673-1679.

5. Huang L., Arndt M., Gooben K., Heydt H., Gooben L.J. Late transition metal-catalyzed hydroamination and hydroamidation // *Chem. Rev.*– 2015.– V.115, №7.– Pp.2596-2697.
6. Toups K.L., Widenhoefer R.A. Platinum(II)-catalyzed intermolecular hydroamination of monosubstituted allenes with secondary alkylamines // *Chem. Commun.*– 2010.– V.46, №10.– Pp.1712-1714.
7. Hill A.W., Elsegood M.R.J., Kimber M.C. An Intermolecular Hydroamination of Allenamides with Arylamines Catalyzed by Cationic Au(I) Salts // *J. Org. Chem.*– 2010.– V.75, №15.– Pp.5406-5409.
8. Duncan A., Widenhoefer R. Gold(I)-Catalyzed Intermolecular Hydroamination of Allenes with Arylamines // *Synlett.*– 2010.– №3.– Pp.419-422.
9. Beck J.F., Samblanet D.C., Schmidt J.A.R. Palladium catalyzed intermolecular hydroamination of 1-substituted allenes: an atom-economical method for the synthesis of N-allylamines // *RSC Adv.*– 2013.– V.3, №43.– Pp.20708-20718.
10. Xu K., Thieme N., Breit B. Atom-Economic, Regio-divergent, and Stereoselective Coupling of Imidazole Derivatives with Terminal Allenes // *Angew. Chem., Int. Ed.*– 2014.– V.53, №8.– Pp.2162-2165.
11. Koschker P., Breit B. Branching Out: Rhodium-Catalyzed Allylation with Alkynes and Allenes // *Acc. Chem. Res.*– 2016.– V.49, №8.– Pp.1524-1536.
12. Xu K., Wang Y.-H., Khakyzadeh V., Breit B. Asymmetric synthesis of allylic amines via hydroamination of allenes with benzophenone imine // *Chem. Sci.*– 2016.– V.7, №5.– Pp.3313-3316.
13. Cooke M.L., Xu K., Breit B. Enantioselective Rhodium-Catalyzed Synthesis of Branched Allylic Amines by Intermolecular Hydroamination of Terminal Allenes // *Angew. Chem., Int. Ed.*– 2012.– V.51, №43.– Pp.10876-10879.
14. Grossman R. B., Finkel R. URL-<https://ace.chem.illinois.edu/ace/public/pKa.jsp> © 2005-2015 University of Kentucky & Pearson Education.
15. Meng G., Wang M., Zheng A., Dou J., Guo Z. Efficient one-pot synthesis of ethyl 2-substituted-4-methylthiazole-5-carboxylates // *Green Chem. Lett. Rev.*– 2014.– V.7, №1.– Pp.46-49.
16. Taherirastgar F., Brandsma L. Conversion of Alkyl- and Arylallenes into 1-Alkynes Through Metallated Intermediates // *Synth. Commun.*– 1997.– V.27, №23.– Pp.4035-4040.
17. Haydl A.M., Xu K., Breit B. Regio- and Enantioselective Synthesis of N-Substituted Pyrazoles by Rhodium-Catalyzed Asymmetric Addition to Allenes // *Angew. Chem., Int. Ed.*– 2015.– V.54, №24.– Pp.7149-7153.

derivatives: synthesis, characterization, and evaluation of bioactivity]. *Monatsh. Chem.*, 2015, vol.146, no.10, pp.1673-1679.

5. Huang L., Arndt M., Gooben K., Heydt H., Gooben L.J. [Late transition metal-catalyzed hydroamination and hydroamidation]. *Chem. Rev.*, 2015, vol.115, no.7, pp.2596-2697.
6. Toups K.L., Widenhoefer R.A. [Platinum(II)-catalyzed intermolecular hydroamination of monosubstituted allenes with secondary alkylamines]. *Chem. Commun.*, 2010, vol.46, no.10, pp.1712-1714.
7. Hill A.W., Elsegood M.R.J., Kimber M.C. [An Intermolecular Hydroamination of Allenamides with Arylamines Catalyzed by Cationic Au(I) Salts]. *J. Org. Chem.*, 2010, vol.75, no.15, pp.5406-5409.
8. Duncan A., Widenhoefer R. [Gold(I)-Catalyzed Intermolecular Hydroamination of Allenes with Arylamines]. *Synlett*, 2010, no.3, pp.419-422.
9. Beck J.F., Samblanet D.C., Schmidt J.A.R. [Palladium catalyzed intermolecular hydroamination of 1-substituted allenes: an atom-economical method for the synthesis of N-allylamines]. *RSC Adv.*, 2013, vol.3, no.43, pp.20708-20718.
10. Xu K., Thieme N., Breit B. [Atom-Economic, Regiodivergent, and Stereoselective Coupling of Imidazole Derivatives with Terminal Allenes]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, vol.53, no.8, pp.2162-2165.
11. Koschker P., Breit B. [Branching Out: Rhodium-Catalyzed Allylation with Alkynes and Allenes]. *Acc. Chem. Res.*, 2016, vol.49, no.8, pp.1524-1536.
12. Xu K., Wang Y.-H., Khakyzadeh V., Breit B. [Asymmetric synthesis of allylic amines via hydroamination of allenes with benzophenone imine]. *Chem. Sci.*, 2016, vol.7, no.5, pp.3313-3316.
13. Cooke M.L., Xu K., Breit B. [Enantioselective Rhodium-Catalyzed Synthesis of Branched Allylic Amines by Intermolecular Hydroamination of Terminal Allenes]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, vol.51, no.43, pp.10876-10879.
14. Grossman R. B., Finkel R. URL-<https://ace.chem.illinois.edu/ace/public/pKa.jsp> © 2005-2015 University of Kentucky & Pearson Education.
15. Meng G., Wang M., Zheng A., Dou J., Guo Z. [Efficient one-pot synthesis of ethyl 2-substituted-4-methylthiazole-5-carboxylates]. *Green Chem. Lett. Rev.*, 2014, vol.7, no.1, pp.46-49.
16. Taherirastgar F., Brandsma L. [Conversion of Alkyl- and Arylallenes into 1-Alkynes Through Metallated Intermediates]. *Synth. Commun.*, 1997, vol.27, no.23, pp.4035-4040.
17. Haydl A.M., Xu K., Breit B. [Regio- and Enantioselective Synthesis of N-Substituted Pyrazoles by Rhodium-Catalyzed Asymmetric Addition to Allenes]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, vol.54, no.24, pp.7149-7153.

В. А. Егоров (к.х.н., с.н.с.), Л. С. Хасанова (к.х.н., н.с.), Ф. А. Гималова (д.х.н., проф., в.н.с.),
Р. Х. Зигандарова (студ.) *, М. С. Мифтахов (д.х.н., проф., гл.н.с.)

НОВЫЕ ХЛОРСОДЕРЖАЩИЕ ЦИКЛОПЕНТЕНОНОВЫЕ БЛОКИ ДЛЯ КРОСС-СОПРЯЖЕННЫХ ЦИКЛОПЕНТЕНОНОВЫХ ПРОСТАГЛАНДИНОВ

Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра
Российской Академии наук, лаборатория синтеза низкомолекулярных биорегуляторов
450054, г. Уфа, пр. Октября, 69, тел.: (347) 23558047; e-mail: fangim@anrb.ru

*Башкирский государственный университет
450078, г. Уфа, ул. Мингажева, 100; e-mail: ruzalina.leta@yandex.ru

V. A. Egorov, L. S. Khasanova, F. A. Gimalova, R. Kh. Zigandarova*, M. S. Miftakhov

NEW CHLORINE CONTAINING CYCLOPENTENONE BLOCKS FOR CROSS-COUPLED CYCLOPENTENONE PROSTAGLANDINS

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

*Bashkir State University
100, Mingazheva Str., 450078, Ufa, Russia; e-mail: ruzalina.leta@yandex.ru

С целью разработки новых хлорсодержащих циклопентенонных блоков для получения биоизостеров простагландинов более простого строения, содержащих атом галогена в циклопентенонном остове (хлорвулонов, пунагландинов и др.), мы, исходя из легкодоступных бис-кеталей – 6,7,9-трихлор- и 7,9-дихлор-8,8-диметокси-1,4-диоксаспиро[4.4]нон-6-енов, разработали переходы к новым функционализированным циклопентенонам. Указанные бис-кетали при обработке избытком LiAlH_4 и кипячении в ТГФ с последующим кислотным гидролизом превращены в целевые 2,4-дихлорциклопент-4-ен-1,3-дион и 2-хлор- и 3-хлор-4-гидроксициклопент-2-ен-1-оны соответственно.

Ключевые слова: 2,4-дихлорциклопент-4-ен-1,3-дион; кетали; реакции восстановительного дехлорирования; 2,3,5-трихлор- и 2,3-дихлорциклопентеноны, 2-хлор- и 3-хлор-4-гидроксициклопент-2-ен-1-оны.

For development of new chlorine-containing cyclopentenone blocks to obtain a simpler structure of bioisosteres of prostaglandins containing a halogen atom in the cyclopentenone backbone (chlorovulons, punaglandins, etc.), we based on readily available bis-ketals - 6,7,9-trichloro- and 7,9-dichloro-8,8-dimethoxy-1,4-dioxaspiro[4.4]non-6-enes. These bis-ketals by treatment with excess LiAlH_4 and reflux in THF and subsequent acidic hydrolysis were converted into target 2,4-dichlorocyclopent-4-en-1,3-dione and 2-chloro- and 3-chloro-4-hydroxycyclopent-2-en-1-ones, respectively.

Key words: 2-chloro- and 3-chloro-4-hydroxycyclopent-2-en-1-ones; 2,4-dichlorocyclopent-4-en-1,3-dione; reductive dechlorination reactions; 2,3,5-trichloro- and 2,3-dichlorocyclopentenones, ketals.

Работа выполнена по теме №122031400261-4 госзадания Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской Академии наук (УФИХ УФИЦ РАН).

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

The work was carried out on the theme No. 122031400261-4 of the state order of the Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences.

The analyzes were performed on the equipment of the Central Collective Use Center «Chemistry» UFIC UFRC RAS.

Дата поступления 24.06.22

Введение атома Cl в α -положение к карбонилу в цикlopентенового кольца в ряду кросс-сопряженных цикlopентеноновых простагландинов (PG) **1**–**3**, «морских» прoстаноидов **4** и аналогов приводит к усилению цитотоксических свойств этих молекул по сравнению с родоначальными «бесхлорными» природными структурами. Механизм антиракового действия этих соединений связан с их способностью связываться по Михаэлю с цистеиновыми остатками протеинов ядра, что нарушает их биохимические функции (проявление биоактивности) ⁵. Усиление электрофильности β -атома углерода цикlopентенона, а также оксигенирование при C-12 приводят к усилению цитотоксичности. Так, цитотоксичность 10-Cl- Δ^{12} -PGJ₃ выше, чем у природного 12-PGJ₃ ², также пунагландин IV (рис. 1) намного активнее, чем не содержащее Cl клавулоны ^{1,4}.

С целью разработки новых хлорсодержащих цикlopентеноновых блоков для экспресс-приготовления библиотек более простого строения биозостеров вышеуказанных простагландинов, мы, исходя из легкодоступного бис-кетала **1** ⁶ разработали переходы к новым функционализированным цикlopентенонам **2**, **3** и **4** (схема 1). Здесь в обоих подходах к **2**, **3** и **4** основная задача состоит в максимально возможном селективном удалении одного из вицинальных атомов sp^2 -Cl.

Синтетическая часть работы приведена на схеме 2. Дихлорциклопентендион **4** получали с хорошим выходом кипячением бис-кетала **1** в ТГФ с 1 экв. LiAlH₄, и последующей обработкой соединения **5** H₂SO₄. В синтезе гидроксикетонов **2** и **3** исходили из трансформированного производного **1** – кетала **6** ⁷. Аналогичная бис-кеталу **1** реакция соединения **6** с LiAlH₄ привела к смеси со-

единений **7**, **8** и **9**. Кислотным гидролизом этой смеси получили разделяемые на колонке с SiO₂ гидроксикетон **10** и смесь соединений **2** и **3**, которые были разделены повторной хроматографией на SiO₂. В отнесениях **2** и **3** в спектрах ЯМР ¹³C и ¹H характеристичны более слабopольные сигналы C³ и C³-H соединения **2** в сравнении с таковыми для региоизомера **3** из-за $-I$ -эффекта карбонила на β -углеродный атом двойной связи.

В этом случае региоселективность восстановления обеспечивается хелатным контролем «подачи» гидрид-иона с промежуточного 1,2-аддукта А, и в генерируемом анионе В β -элиминированием Cl[–] после кислотного гидролиза образуется цикlopентенoл **2**. Образование **3** связано с частичной енолизацией карбонила в кетале **6** и затем восстановительным удалением C³-Cl следующей молекулой гидридного реагента, направленного этиленкетальным фрагментом (С). Аналогично, при восстановлении **1** осуществляется координационный контроль одним из кеталей. Например, в интермедиате **Д** показана координация восстановителя с этиленкетальной группой **1** (схема 3).

В целом описанные в работе разнотипно функционализированные цикlopентеноновые блоки **2**, **3** и **4** и другие пригодны для многоцелевого использования в синтезе упомянутых хлорсодержащих кросс-сопряженных цикlopентаноидов и аналогов.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре «Shimadzu IR Prestige-21» в пленке или вазелиновом масле. Спектры ЯМР записаны на спектрометре Bruker AM-300 [рабочие частоты 300.13

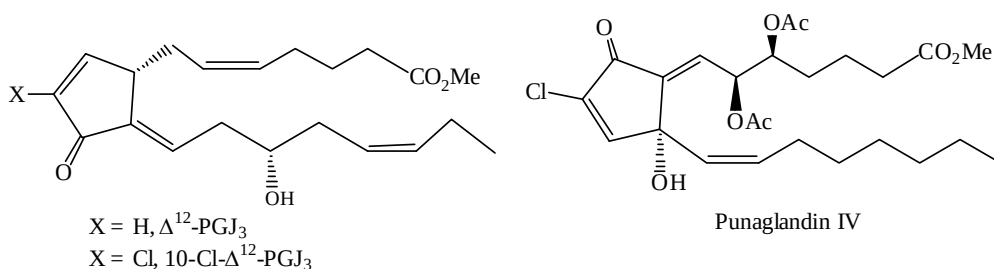


Рис. 1. Формулы природных цикlopентеноновых простагландинов

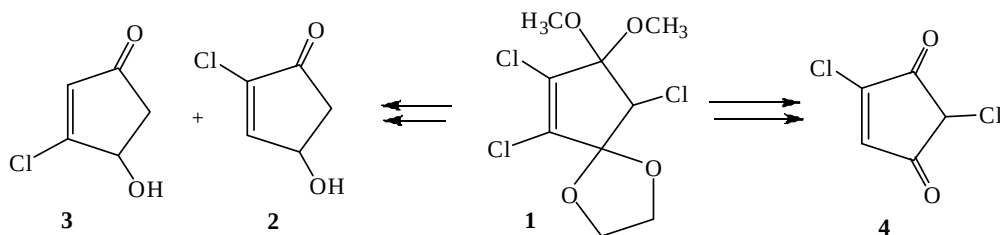


Схема 1

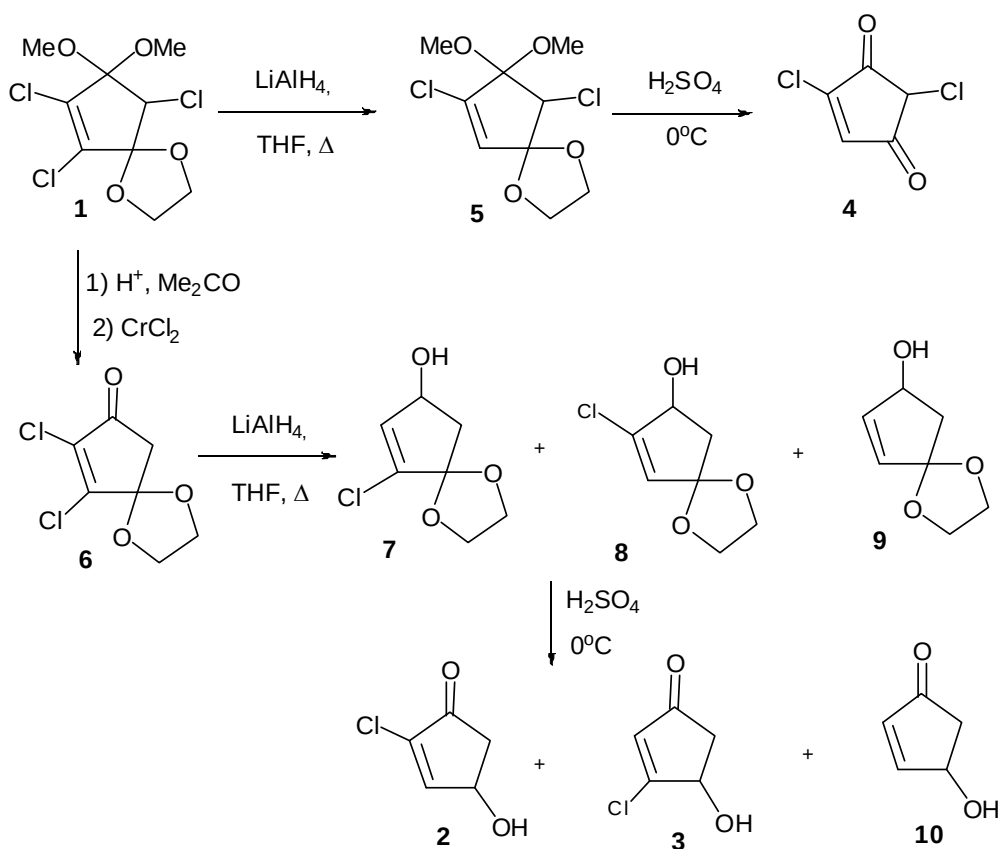


Схема 2

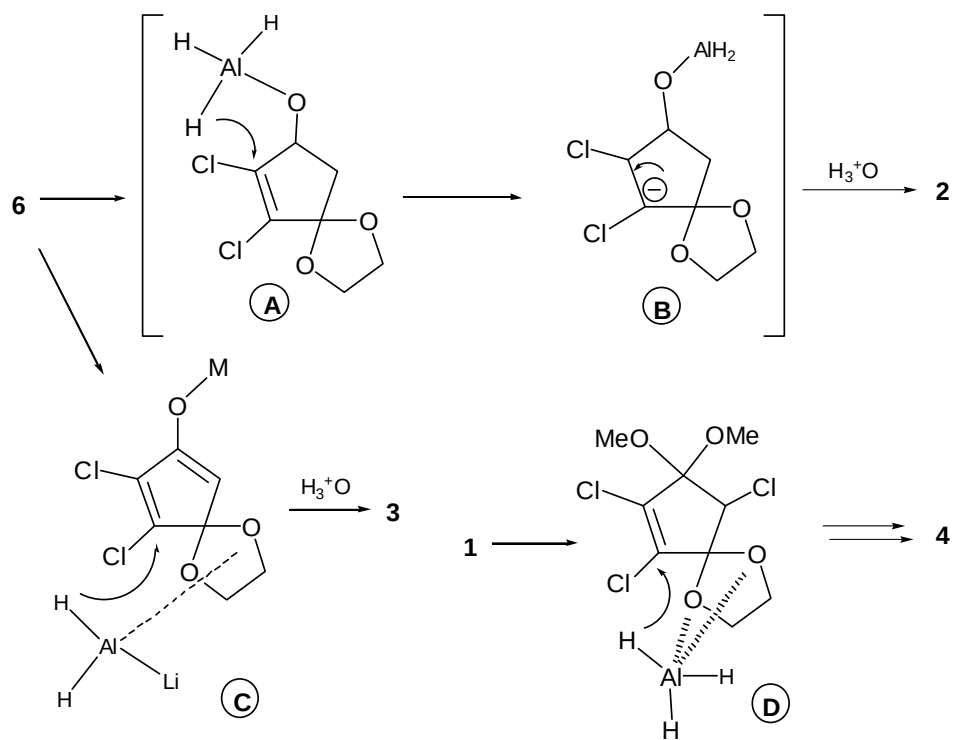


Схема 3

(^1H) и 75.47 МГц (^{13}C) или 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 (δ_{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 (δ_{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. Температура капилляра интерфейса 250 °С, напряжение на капилляре интерфейса 5 В. Скорость потока небулизирующего (распыляющего) газа (азот) 1.5 л/мин для ХИАД. Напряжение на высокочастотных линзах (Q-array) 5 В. Протекание реакций контролировали методом ТСХ на пластинках «Sorbfil» (Россия) с обнаружением веществ с помощью щелочного раствора перманганата калия. Продукты реакции выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (30-60 г адсорбента на 1.0 г вещества).

7,9-Дихлор-8,8-диметокси-1,4-диоксапи-ро[4.4]-нон-6-ен (5). К раствору 2.0 г (6.91 ммоль) дикетала **1** в 25 мл ТГФ добавляли 0.996 г (26.25 ммоль) LiAlH_4 , реакционную массу кипятили в течение ~2 ч до израсходования исходного кетала (контроль методом ТСХ). По окончании реакции массу охлаждали до комнатной температуры, разбавляли 80 мл диэтилового эфира, добавляли 25 мл 10%-ного раствора КОН. Органический слой отделяли, сушили MgSO_4 , растворители упарили. Получили 1.3 г (74%) соединения **5**. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3082, 2970, 2945, 2897, 2841, 1738, 1732, 1632, 1591, 1462, 1455, 1296, 1202, 1152, 1016, 951, 854, 802, 719, 604. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 500 МГц), δ , м.д.: 3.46 с (3H, OCH_3), 3.47 с (3H, OCH_3), 3.86-3.91 м (1H) и 4.01-4.05 м (1H, OCH_2), 4.08-4.12 м (2H, OCH_2), 4.29 с (1H, CHCl), 5.96 с (1H, CH=). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 125 МГц), δ , м.д.: 51.30 (OCH_3), 51.86 (OCH_3), 65.69 и 66.51 (OCH_2), 67.62 (C^9), 102.08 (C^5), 110.05 (C^8), 130.76 (C^6), 139.00 (C^7). Масс-спектр, m/z (I , %): 223 (224, 225) $[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$ (100).

2,4-Дихлорциклопент-4-ен-1,3-дион (4). В реакционную колбу с 5 мл охлажденной до 0 °С $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}}$ при перемешивании добавляли небольшими порциями 0.24 г (0.941 ммоль) соединения **5**. Массу перемешивали ~1 ч, добавляли 20 мл CHCl_3 , органический слой отделили и кислот-

ный слой экстрагировали CHCl_3 (2×10 мл). Объединенные органические экстракты промывали насыщенным раствором NaCl (2×10 мл), сушили MgSO_4 , отфильтровали, упарили. Остаток очищали хроматографией на колонке с SiO_2 (элюент – EtOAc /петролейный эфир, 1:5). Выход 0.122 г (78%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3073, 2947, 2895, 2841, 1746, 1732, 1622, 1454, 1445, 1298, 1157, 1099, 1057, 1015, 951, 854, 802, 719, 606, 529. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 500 МГц), δ , м.д.: 4.69 с (1H, CHCl), 7.44 с (1H, CH=). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 125 МГц), δ , м.д.: 52.60 (C^2), 144.17 (C^5), 156.12 (C^4), 187.73 (C^3), 189.65 (C^1). Масс-спектр, m/z (I , %): 163 (164) $[\text{M}-\text{H}]^-$ (88), 329 (328, 330) $[2\text{M}]^-$ (100).

Восстановление соединения 6. К раствору 0.3 г (1.43 ммоль) кетала **6** в 25 мл ТГФ добавляли 0.21 г (5.45 ммоль) LiAlH_4 , реакционную массу кипятили до израсходования исходного кетала (~2 ч, контроль методом ТСХ). По окончании реакции массу охлаждали до комнатной температуры, разбавляли 50 мл диэтилового эфира, добавляли 25 мл 10%-ного раствора КОН. Органический слой отделяли, сушили MgSO_4 , растворители упарили. Остаток разделяли колоночной хроматографией на SiO_2 (элюент – этилацетат : гексан, 1:10), получили 0.16 г смеси соединений **7**, **8**, **9**, которую без дополнительной очистки направили в следующую стадию.

К 0.152 г смеси соединений **7–9** при 0 °С добавили 5 мл конц. раствора H_2SO_4 , смесь перемешивали при этой температуре 1 ч. Затем в реакционную смесь добавляли 20 мл CHCl_3 , органический слой отделили, кислотный слой экстрагировали CHCl_3 (2×10 мл), объединенные органические экстракты сушили MgSO_4 , упаривали. Остаток разделяли колоночной хроматографией на SiO_2 (элюент – этилацетат-гексан, 1:10), получили 96 мг смеси кетоспиртов **2** и **3** (50%) и 22 мг соединения **10** (15%). Смесь кетоспиртов **2** и **3** повторно хроматографировали на колонке с SiO_2 (элюент – этилацетат-гексан, 1:10). Получили 65 мг (35%) соединения **2** и 22 мг (10%) кетоспирта **3**.

2-Хлор-4(R,S)-гидроксициклопент-2-ен-1-он (2). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3420, 2926, 1732, 1605, 1398, 1315, 1248, 1227, 1161, 1109, 1067, 974, 854, 718, 599, 561. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 500 МГц), δ , м.д.: 2.42 д.д (1H, J 1.8 и 18.7 Гц, CH_2) и 2.93 д.д (1H, J 6.1 и 18.7 Гц, CH_2), 5.01 м (1H, OCH), 7.48 с (1H, CH=). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 125 МГц), δ , м.д.: 43.41 (CH_2), 67.24 (C^4), 137.87 (C^3), 158.26 (C^2), 198.17 (C^1). Найдено, %: С 45.13, Н 4.01, Cl 26.97. $\text{C}_5\text{H}_5\text{ClO}_2$. Вычислено, %: С 45.31, Н 3.80, Cl 26.75.

3-Хлор-4(R,S)-гидроксициклопент-2-ен-1-он (3). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3420, 2926, 1732, 1605, 1398, 1315, 1248, 1227, 1161, 1109, 1067, 974, 854, 718, 599, 561. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 500 МГц), δ ,

м.д.: 2.42 д.д (1H, J 1.8 и 18.7 Гц, CH₂) и 2.90 д.д (1H, J 6.5 и 18.2 Гц, CH₂), 4.91 д.д (1H, J 1.4 и 6.6 Гц, OCH), 7.47 с (1H, CH=). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 125 МГц), δ , м.д.: 42.36 (CH₂), 66.53 (C⁴), 137.99 (C³), 158.55 (C²), 195.26 (C¹).

4-Гидроксициклопент-2-ен-1-он (10). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3420, 2926, 2855, 1732, 1605, 1399, 1315, 1248, 1227, 1161, 1109, 1067, 974, 854, 718,

599, 591. Основной изомер. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 500 МГц), δ , м.д.: 2.86 к (1H, J 2.3 Гц, CH₂), 3.29 д.т (1H, J 2.4 и 6.7 Гц, CH₂), 4.22 д.д (1H, J 2.5 и 6.7 Гц, OCH), 6.28 т (1H, J 2.0 Гц, CH=), 7.68 д.т (1H, J 2.6 и 6.1 Гц, CH=). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 125 МГц), δ , м.д.: 39.78 (CH₂), 52.51 (C⁴), 132.03 (C²), 161.86 (C³), 202.47 (C¹).

Литература

1. Nicolaou K.C., Pulukuri K.K., Rigol S., Heretsch P., Yu R., Grove C.I., Hale C.R.H., El Marrouni A., Fetz V., Bronstrup M., Aujay M., Sandoval J., Gavrilyuk J. Synthesis and Biological Investigation of $\Delta(12)$ -Prostaglandin J₃ ($\Delta(12)$ -PGJ₃) Analogues and Related Compounds // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – V.138. – Pp.6550-6560.
2. Roberts S.M., Santoro M., Sickel E. The emergence of the cyclopentenone prostaglandins as important, biologically active compounds // *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*. – 2002. – Pp.1735-1742.
3. Лоза В.В., Гимазетдинов А.М., Мифтахов М.С. Кросс-сопряженные цикlopентеновые простагландины. Последние достижения // *ЖОрХ*. – 2018. – Т. 54, №11. – С.1575-1620.
4. Nagaoka H., Iguchi K., Miyakoshi T., Yamada N., Yamada Y. Determination of absolute configuration of chlorovulones by CD measurement and by enantioselective synthesis of (–)-chlorovulone II // *Tetrahedron Lett.* – 1986. – V.27, №2. – Pp.223-226.
5. Suzuki M., Mori M., Niwa T., Hirata R., Furuta R., Ishikawa T., Noyori J. Chemical Implications for Antitumor and Antiviral Prostaglandins: Reaction of Δ^7 -Prostaglandin A₁ and Prostaglandin A₁ Methyl Esters with Thiols // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V.119. – Pp.2376-2385.
6. Кузнецов О.М., Ахметвалеев Р.Р., Мифтахов М.С., Востриков Н.С. Реакция 5,5-диметокси-1,2,3,4-тетрахлорциклопентадиена с алкоголями (Z)-бутен-1,4-диола // *Изв. АН. Сер. хим.* – 1997. – №4. – С.1027-1028.
7. Ахметвалеев Р.Р., Имаева Л.Р., Белогаева Т.А., Мифтахов М.С. Дихлорид хрома (II) как высокоселективный C(5)-дехлорирующий реагент для функционализированных 2,3,5-трихлорциклопент-2-ен-1-онов // *Изв. АН. Сер. хим.* – 1997. – №9. – С.1699-1701.

References

1. Nicolaou K.C., Pulukuri K.K., Rigol S., Heretsch P., Yu R., Grove C.I., Hale C.R.H., El Marrouni A., Fetz V., Bronstrup M., Aujay M., Sandoval J., Gavrilyuk J. [Synthesis and Biological Investigation of $\Delta(12)$ -Prostaglandin J₃ ($\Delta(12)$ -PGJ₃) Analogues and Related Compounds]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, vol.138, pp.6550-6560.
2. Roberts S.M., Santoro M., Sickel E. [The emergence of the cyclopentenone prostaglandins as important, biologically active compounds]. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, 2002, pp.1735-1742.
3. Loza V.V., Gimazetdinov A.M., Miftakhov M.S. [Cross-Conjugated Cyclopentenone Prostaglandins. Recent Advances]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2018, vol.54, no.11, pp.1585-1629.
4. Nagaoka H., Iguchi K., Miyakoshi T., Yamada N., Yamada Y. [Determination of absolute configuration of chlorovulones by CD measurement and by enantioselective synthesis of (–)-chlorovulone II]. *Tetrahedron Lett.*, 1986, vol.27, no.2, pp.223-226.
5. Suzuki M., Mori M., Niwa T., Hirata R., Furuta R., Ishikawa T., Noyori J. [Chemical Implications for Antitumor and Antiviral Prostaglandins: Reaction of Δ^7 -Prostaglandin A₁ and Prostaglandin A₁ Methyl Esters with Thiols]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, vol.119, pp.2376-2385.
6. Kuznetsov O.M., Akhmetvaleev R.R., Vostrikov N.S., Miftakhov M.S. [Reaction of 5,5-dimethoxy-1,2,3,4-tetrachlorocyclopentadiene with (Z)-butene-1,4-diol alcoholate]. *Russ. Chem. Bull.*, 1996, vol.45, pp.982-983.
7. Akhmetvaleev R.R., Imaeva L.R., Belogaeva T.A., Miftakhov M.S. [Chromium(II) chloride as a highly selective (C(5)-dechlorinating agent for functionalized 2,3,5-trichlorocyclopent-2-en-1-ones]. *Russ. Chem. Bull.*, 1997, vol.46, pp.1622-1623.

В. В. Загитов (асп.), Н. С. Востриков (к.х.н., с.н.с.)

**СИНТЕЗ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА
(±)-16-(М-ХЛОРФЕНОКСИ)-17,18,19,20-
ТЕТРАНОРПРОСТАГЛАНДИНА E₂**

Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра
Российской Академии наук, лаборатория синтеза низкомолекулярных биорегуляторов
450054, г. Уфа, пр. Октября, 69; e-mail: vostrikov@anrb.ru

V. V. Zagitov, N. S. Vostrikov

**SYNTHESIS OF (±)-9-OXO-16-(3-CHLOROPHENOXY)-
17,18,19,20-TETRANOR-5Z,13E-PROSTADIENOIC
ACID METHYL ESTER**

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

Рацемический метиловый эфир (±)-16-(м-хлорфенокси)-17,18,19,20-тетранорпростагландин F_{2α} (клопростенол) был трансформирован в соответствующий E-типа простагландин (5Z,11α,13E,15S)-9-окса-11,15-дигидрокси-16-(м-хлорфенокси)-17,18,19,20-тетранорпроста-5Z,13E-диен-1-овую кислоту, через стадии селективной блокировки C11 и C15 гидроксильных групп силановой защитной группой с использованием системы TBDPSCl-имидазол, окисления свободной спиртовой функции C9 с помощью комбинации реагентов PCC-ацетата натрия в хлористом метиле и снятия силановых защитных групп классическим реагентом Bu₄NF в THF.

Ключевые слова: гидролиз; защитная группа; клопростенол; простагландин E₂; синтез.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта №20-33-90114_Аспиранты и по теме №122031400261-4 госзадания УФИХ УФИЦ РАН.

Анализ выполнен на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ РАН и РЦКП «Агидель» УФИЦ РАН.

Простагландины (PG) проявляют широкий спектр биоактивности и одно из важных направлений использования их на практике касается гинекологии^{1,2}. Приведенные на рис. 1 аналоги PG 1–3 применяются в акушерстве и гинекологии для родовспоможения и лечения послеродовых ос-

Racemic cloprostenol methyl ester was transformed into the corresponding E-type derivative – (±)- (5Z,11α,13E,15S)-9-oxo-11,15-dihydroxy-16-(3-chlorophenoxy)-17,18,19,20-tetranor-5Z,13E-prostadienoic acid methyl ester. The transformation steps included selective protection of C-11, C-15 hydroxyl groups with silane protection using TBDPSCl and imidazole, oxidation of the C-9 alcohol function with PCC-sodium acetate in methylene chloride and removal of protective silane groups with Bu₄NF in THF.

Key words: cloprostenol; hydrolysis; prostaglandin E₂; protecting group; synthesis.

The work was done with the financial support RFFI project no.20-33-90114 and 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.122031400261-4).

The analyzes were performed on the equipment of the Center «Chemistry» of the Ufa Institute of Chemistry of the RAS and the Center «Agidel» of the Ural Federal Research Center of the RAS.

ложнений у женщин, а также при необходимости для раннего прерывания беременности^{2–4}.

В данной работе мы поставили целью разрабатывать переход 4 → 5, т.е. превратить PG 4 типа F_{2α} в производное E₂ типа 5. Структуры целевых молекул и природных PGF_{2α} и PGE₂ представлены на рис. 2.

Дата поступления 11.06.22

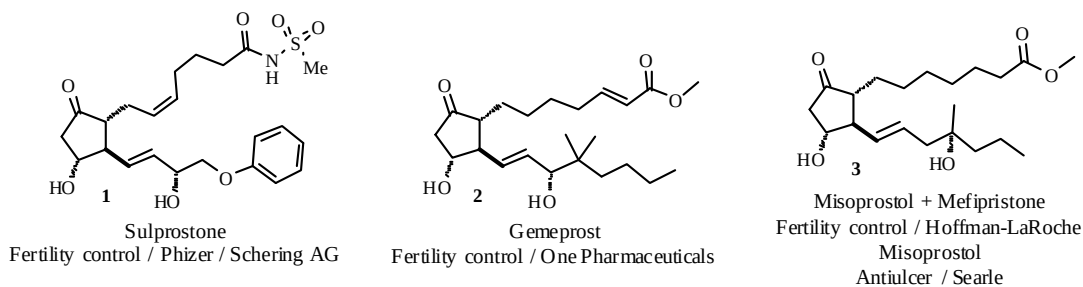


Рис. 1. Используемые в гинекологии PG 1-3 E-типа

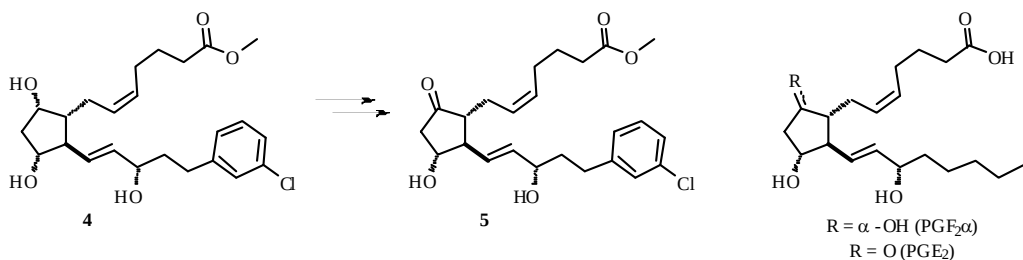


Рис. 2. Структуры природных простагландинов PGF₂ α , PGE₂ и целевых молекул 4 и 5

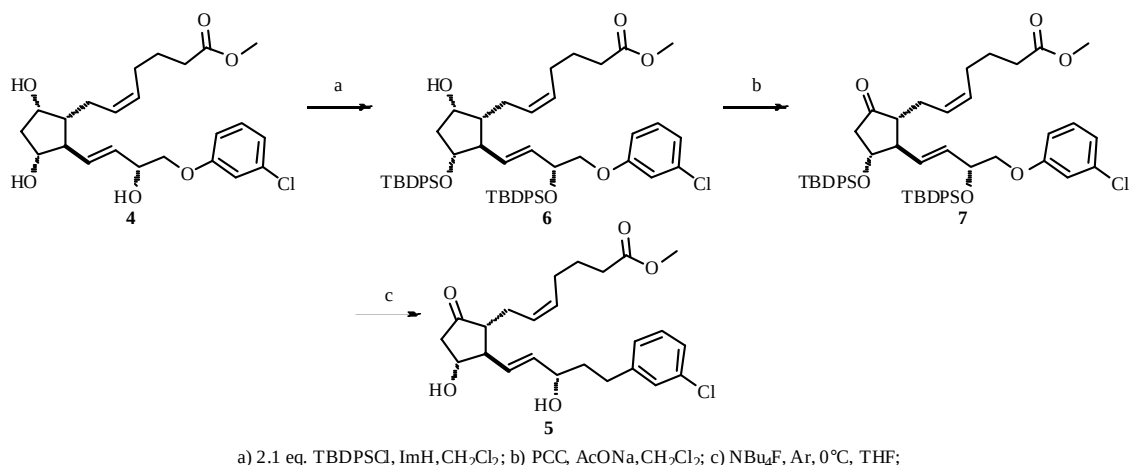


Схема 1. Переход из метилового эфира клопростенола 4 к PGE₂ аналогу 5.

Синтез соединения **5** проведен по схеме 1. Исходным послужил метиловый эфир клопростенола **4**, который обработкой 2.1 экв. TBDPSCl-ImH в CH₂Cl₂ трансформировали в 11,15-бис - TBDPS производное **6** с выходом 73%⁷. Следующие стадии окисления 9-ОН группы **6** с помощью PCC-AcONa с получением **7** и удалением TBDPS-защитных групп **7** действием *n*-Bu₄NF протекали без осложнений и приводили к метилому эфиру **5**.

Отметим, что выполненный синтез аналога **5** важен в плане поиска более стабилизированных структур мягкого действия с утеротоническими и лютеолитическими свойствами для применения в гинекологии.

Экспериментальная часть

ИК спектры получены на спектрофотометре Shimadzu IR Prestige-21 в тонком слое или в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C зарегистрированы на импульсном ЯМР спектрометре Bruker Avance III 500 MHz (рабочая частота 500.13 МГц, ¹H и 125.47 МГц, ¹³C) в CDCl₃, внутренний стандарт – CHCl₃. Масс-спектры ионизации электрораспылением (ИЭР) получены на ВЭЖХ масс-спектрометре LCMS-2010EV (Shimadzu) в режиме положительных и отрицательных ионов при потенциале капилляра 4.5 кВ и -3.5 кВ соответственно. Подвижная фаза ацетонитрил-вода (95:5), скорость потока 0.1 мл/мин. Для ТСХ анализа применяли хроматографичес-

кие пластины Sorbfil Sorbpolimer (Краснодар, Россия), в системах петролейный эфир (ПЭ)-этилацетат (ЭА) и хлороформ-метанол в различных пропорциях; пятна визуализировали анисовым альдегидом. Для колоночной хроматографии использовали Silica gel 60, 0.04-0.063 мм, производства Lancaster.

Метилловый эфир 9-оксо-11 α ,15 α -ди(трет-бутилдифенилсилилокси)-16-(3-хлорфенокси)-17,18,19,20-тетранор-(5Z,13E)-простагландиновой кислоты (7). К раствору исходного вещества **6** (100 мг, 0.1092 ммоль, 1.00 экв.) в хлористом метиле (5 мл) была добавлена порция AcONa (12.36 мг, 0.1507 ммоль, 1.38 экв.), а затем добавлен хлорхромат пиридина PCC (41.66 мг, 0.1933 ммоль, 1.77 экв.). Полученную смесь перемешивали 2 ч при комнатной температуре, контролируя образование продукта по ТСХ. Реакционную массу профильтровали через Al₂O₃, после чего подвергали колоночной хроматографии в системе ПЭ: ЭА = 10:1. Получено 74 мг маслообразного бесцветного вещества. Выход 74%. R_f (ПЭ:ЭА = 5:1) = 0.44. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д.): 7.65 (8H, dddd, J =12.3, 8.1, 5.1, 1.5 Hz, Cm_TBDPS), 7.47-7.38 (3H, m), 7.38 (4H, qd, J =7.3, 2.8 Hz), 7.31 (4H, dt, J =9.8, 7.5 Hz), 7.09 (1H, t, J =8.1 Hz, H-5'), 6.89 (1H, dd, J =8.1, 2.2 Hz, H-4'), 6.60 (1H, t, J =2.2 Hz, H-2'), 6.47 (1H, dd, J =8.1, 2.2 Hz, H-6'), 5.60 (1H, d, J =15.4 Hz, H-13), 5.56 (1H, dd, J =15.4, 2.4 Hz, H-14), 5.40 (1H, dtt, J =10.7, 7.4, 1.8 Hz, H-5), 5.26 (1H, q, J =10.7, 7.4 Hz, H-6), 4.54 (1H, td, J =6.9, 4.2, 2.4 Hz, H-15), 4.10 (1H, q, J =7.7, 7.3 Hz, H-11), 3.76 (1H, dd, J =9.5, 6.9 Hz, H-16'), 3.66 (1H, dd, J =9.5, 4.2 Hz, H-16''), 3.64 (3H, s, OMe), 2.61 (1H, ddt, J =10.8, 7.2, 3.5 Hz, H-12), 2.34 (1H, dt, J =14.2, 6.6 Hz), 2.26 (2H, t, J =7.6 Hz, H-2), 2.25 (1H, ddd, J =18.3, 6.9, 1.4 Hz, H-10'), 2.18 (1H, dt, J =14.2, 6.7 Hz, H-7''), 2.11 (1H, dd, J =18.3, 7.7 Hz, H-10''), 2.02 (2H, q, J =7.5 Hz, H-4), 1.80 (1H, dt, J =10.8, 5.6 Hz, H-8), 1.66 (2H, p, J =7.6 Hz, H-3), 1.08 (10H, s, Me_tBu), 1.05 (9H, s, Me_tBu). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ_C , м.д.): 215.23 (C9), 173.97 (C1), 159.23 (C1'), 135.92, 135.86, 135.82 (Co_TBDPS), 134.70 (C3'), 133.78, 133.65, 133.54, 133.31 (Cq_TBDPS), 131.64 (C13), 131.29 (C5), 130.90 (C5'), 130.04 (C14), 130.00, 129.97, 129.79, 129.74 (Cp_TBDPS#), 127.81, 127.77, 127.58, 127.54 (Cm_TBDPS), 126.63 (C6), 120.83 (C4'), 114.85 (C2'), 112.83 (C6'), 73.66 (C11), 71.95 (C16), 71.74 (C15), 53.41 (C12), 52.60 (C8), 51.46 (OMe), 47.41 (C10), 33.46 (C2), 27.04, 26.95 (Me_tBu), 26.72 (C7), 25.45 (C4), 24.72 (C3), 19.47, 19.18 (Cq_tBu). Масс-спектр (ХИ, 250 °C), m/z ($I_{\text{отн}}$, %):

931.9 (1) [M+HOH+H]⁺, 657.5 (100) [M-TBDPSOH+H]⁺, 579.5 (9) [M-TBDPSOH-Ph]⁺, 561.5 (23) [M-TBDPSH-ClPhH+H]⁺, 529.5 (41) [M-TBDPSOH-ClPhOH+H]⁺, 483.4 (7) [M-TBDPSH-ClPhH-Ph]⁺, 451.4 (8) [M-TBDPSOH-ClPhOH-Ph]⁺, 273.2 (18) [M-2TBDPSOH-ClPhOH+H]⁺.

Метилловый эфир 9-оксо-11 α ,15 α -дигидрокси-16-(3-хлорфенокси)-17,18,19,20-тетранор-(5Z,13E)-простагландиновой кислоты (5). К раствору исходного вещества **7** (70 мг, 0.0767 ммоль, 1.0 экв) в абсолютном THF (5 мл) и токе аргона при 0 °C была добавлена порция NBu₄F (0.16 мл, 1М, 2.0 экв.) в THF. Полученный раствор перемешивали 6 ч при комнатной температуре, после чего к реакционной массе добавили 1 мл дистиллированной воды и смесь упарили при пониженном давлении. Результирующий водный раствор был экстрагирован хлористым метиленом (3×10 мл). Объединенные органические слои высушены над Na₂SO₄, после чего упарены на ротационном испарителе. После колоночной хроматографии (CHCl₃:MeOH = 20:1) выделено 28 мг бесцветного маслообразного продукта. Выход 85%. R_f (CHCl₃:MeOH = 10:1) = 0.4. Спектр ЯМР ¹H (acetone-*d*₆, δ , м.д.): 7.30 (1H, t, J =8.1 Hz, H-5'), 6.98 (1H, t, J =2.1 Hz, H-2'), 6.96 (1H, dd, J =7.6, 2.1 Hz, H-6'), 6.92 (1H, ddd, J =8.4, 2.5, 0.9 Hz, H-4'), 5.92 (1H, ddd, J =15.5, 8.3, 1.5 Hz, H-13), 5.76 (1H, dd, J =15.5, 5.3 Hz, H-14), 5.41 (1H, dtd, J =11.4, 6.4, 5.9, 1.5 Hz, H-6), 5.36 (1H, dt, J =11.4, 6.4 Hz, H-5), 4.64 (1H, tdd, J =7.6, 5.4, 3.9, 1.4 Hz, H-15), 4.17 (2H, tt, J =8.1, 7.0, 1.6 Hz, H-11), 4.02 (1H, dd, J =9.8, 3.9 Hz, H-16''), 3.91 (1H, dd, J =9.8, 7.6 Hz, H-16'), 3.60 (3H, d, J =2.9 Hz, OMe), 2.64 (1H, ddd, J =18.2, 7.0, 1.4 Hz, H-10''), 2.49 (1H, dt, J =11.5, 8.3 Hz, H-12), 2.35 (0H, dd, J =9.3, 1.4 Hz), 2.35 (1H, t, J =9.2, 6.7 Hz), 2.29 (2H, t, J =7.5 Hz, H-2), 2.21 (1H, dtd, J =11.5, 6.5, 5.5, 1.4 Hz, H-8), 2.09 (1H, dd, J =18.2, 7.0 Hz, H-10'), 2.08 (2H, q, J =7.5, 5.4 Hz, H-4), 1.63 (2H, pd, J =7.4, 1.9 Hz, H-3). Спектр ЯМР ¹³C (acetone-*d*₆, δ_C , м.д.): 214.50 (C9), 173.99 (C1), 160.91 (C1'), 135.28 (C3'), 133.36 (C13), 132.59 (C5), 131.54 (C5'), 131.31 (C14), 128.01 (C6), 121.49 (C4'), 115.56 (C2'), 114.27 (C6'), 73.56 (C16), 72.64 (C11), 72.57 (C15), 54.91 (C12), 53.87 (C8), 51.52 (OMe), 47.54 (C10), 33.81 (C2), 27.32 (C7), 25.78 (C4), 25.56 (C3). Масс-спектр (ХИ, 250 C), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 455.3 (2) [M+H₂O+H]⁺, 419.2 (100) [M-HOH+H]⁺, 307.2 (17) [M-HOH-ClPhH+H]⁺, 291.3 (36) [M-HOH-ClPhOH+H]⁺, 273.2 (12) [M-2HOH-ClPhOH+H]⁺.

Литература

1. Толстикова Г.А., Мифтахов М.С., Лазарева Д.Н., Помойнецкий В.Д., Сидоров Н.Н. Простагландины и их аналоги в репродукции животных и человека. – Уфа: БНЦ УрО АН СССР, 1983. – 406 с.
2. Peng H., Chen F.E. Recent advances in asymmetric total synthesis of prostaglandins // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2017. – V.15, №30. – Pp.6281-6301.
3. Schaaf T.K., Bindra J.S., Egger J.F., Plattner J.J., Nelson A.J., Johnson M.R., Constantine J.W., Hess H.-J., Elger W. N-(Methanesulfonyl)-16-phenoxyprostaglandin carboxamides: tissue-selective, uterine stimulants // *Journal of Medicinal Chemistry*. – 1981. – V.24, №11. – Pp.1353-1359.
4. Raymond E.G., Shannon C., Weaver M.A., Winikoff B. First-trimester medical abortion with mifepristone 200 mg and misoprostol: a systematic review // *Contraception*. – 2013. – V.87, №1. – Pp.26-37.
5. Chen Y., Yan H., Chen H.-X., Weng J., Lu G. An Improved and Efficient Process for the Preparation of (+)-cloprostenol // *Chirality*. – 2015. – V.27, №6. – Pp.392-396.
6. Pike E., Morton R. Advances in Prostaglandin, thromboxane and leukotriene research. Vol. 14. – New York: Raven Press, 1985. – Pp.17-30.
7. Vostrikov N.S., Zagitov V.V., Ivanov S.P., Lobov A.N., Gabdrakhmanova S.F., Miftakhov M.S. Fluorine containing analogues of cloprostenol // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2020. – V.235. – P.109552.
8. Hirsbrunner G., Knutti B., Kupfer U., Burkhardt H., Steiner A. Effect of prostaglandin E₂, DL-cloprostenol, and prostaglandin E₂ in combination with D-cloprostenol on uterine motility during diestrus in experimental cows // *Animal Reproduction Science*. – 2003. – V.79, №1-2. – Pp.17-32.

References

1. Tolstikov G.A., Miftakhov M.S., Lazareva D.N., Pomoynetskiy V.D., Sidorov N.N. *Prostaglandiny i ikh analogi v reproduksii zhivotnykh i cheloveka* [Prostaglandins and their analogues in animal and human reproduction]. Ufa, Bashkir Scientific Center of the Ural Branch of the USSR Academy of Sciences Publ., 1983, 406 p.
2. Peng H., Chen F.E. [Recent advances in asymmetric total synthesis of prostaglandins]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2017, vol.15, no.30, pp.6281-6301.
3. Schaaf T.K., Bindra J.S., Egger J.F., Plattner J.J., Nelson A.J., Johnson M.R., Constantine J.W., Hess H.-J., Elger W. [N-(Methanesulfonyl)-16-phenoxyprostaglandin carboxamides: tissue-selective, uterine stimulants]. *Journal of Medicinal Chemistry*, 1981, vol.24, no.11, pp.1353-1359.
4. Raymond E.G., Shannon C., Weaver M.A., Winikoff B. [First-trimester medical abortion with mifepristone 200 mg and misoprostol: a systematic review]. *Contraception*, 2013, vol.87, no.1, pp.26-37.
5. Chen Y., Yan H., Chen H.-X., Weng J., Lu G. [An Improved and Efficient Process for the Preparation of (+)-cloprostenol]. *Chirality*, 2015, vol.27, no.6, pp.392-396.
6. Pike E., Morton R. [Advances in Prostaglandin, thromboxane and leukotriene research. Vol. 14]. New York, Raven Press, 1985, pp.17-30.
7. Vostrikov N.S., Zagitov V.V., Ivanov S.P., Lobov A.N., Gabdrakhmanova S.F., Miftakhov M.S. [Fluorine containing analogues of cloprostenol]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2020, vol.235, p.109552.
8. Hirsbrunner G., Knutti B., Kupfer U., Burkhardt H., Steiner A. [Effect of prostaglandin E₂, DL-cloprostenol, and prostaglandin E₂ in combination with D-cloprostenol on uterine motility during diestrus in experimental cows]. *Animal Reproduction Science*, 2003, vol.79, no.1-2, pp.17-32.

М. Г. Игнатишина (асп.), В. О. Климова (студ.),
Р. Н. Шахмаев (к.х.н., доц.), В. В. Зорин (чл.-корр. АН РБ, д.х.н., проф., зав. каф.)

СТЕРЕОНАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ ЭТИЛ (2E,4Z)-4-БЕНЗИЛИДЕН-6-(ТРИМЕТИЛСИЛИЛ)- ГЕКС-2-ЕН-5-ИНОАТА

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

M. G. Ignatishina, V. O. Klimova, R. N. Shakhmaev, V. V. Zorin

STEREODIRECTED SYNTHESIS OF ETHYL (2E,4Z)-4-BENZYLIDENE-6-(TRIMETHYLSILYL)- HEX-2-EN-5-YNOATE

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: biochem@rusoil.net

На основе *one-pot* последовательности реакции Соногашира/олефинирования по Хорнеру-Вадсворту-Эммонсу осуществлен стереоселективный синтез этил (2E,4Z)-4-бензилиден-6-(триметилсилил)гекс-2-ен-5-иноата. Pd-катализируемое алкинилирование (реакция Соногашира) (2Z)-2-бром-3-фенилпроп-2-енала этинил(триметил)силаном в присутствии каталитической системы Pd(PPh₃)₂Cl₂/CuI и диизопропиламина в качестве основания в ацетонитриле при комнатной температуре дает (2E)-2-бензилиден-4-(триметилсилил)бут-3-иналь. Его олефинирование *in situ* триэтилфосфоацетатом в условиях Masamune-Roush гладко приводит к целевому этил (2E,4Z)-4-бензилиден-6-(триметилсилил)гекс-2-ен-5-иноату с выходом 68% и стереоселективностью >99%.

Ключевые слова: алкинилирование; бута-1,3-диены; реакция Соногашира; реакция Хорнера-Вадсворта-Эммонса; сочетание.

A stereoselective synthesis of ethyl (2E,4Z)-4-benzylidene-6-(trimethylsilyl)hex-2-en-5-ynoate was carried out based on the *one-pot* sequence of the Sonogashira reaction/Horner-Wadsworth-Emmons olefination. Pd-catalyzed alkynylation (Sonogashira reaction) of (2Z)-2-bromo-3-phenylprop-2-enal with ethynyl(trimethyl)silane in the presence of the Pd(PPh₃)₂Cl₂/CuI catalytic system and diisopropylamine as a base in acetonitrile at room temperature gives (2E)-2-benzylidene-4-(trimethylsilyl)but-3-ynal. Its *in situ* olefination with triethyl phosphonoacetate under Masamune-Roush conditions smoothly leads to the desired ethyl (2E,4Z)-4-benzylidene-6-(trimethylsilyl)hex-2-en-5-ynoate in 68% yield and stereoselectivity >99%.

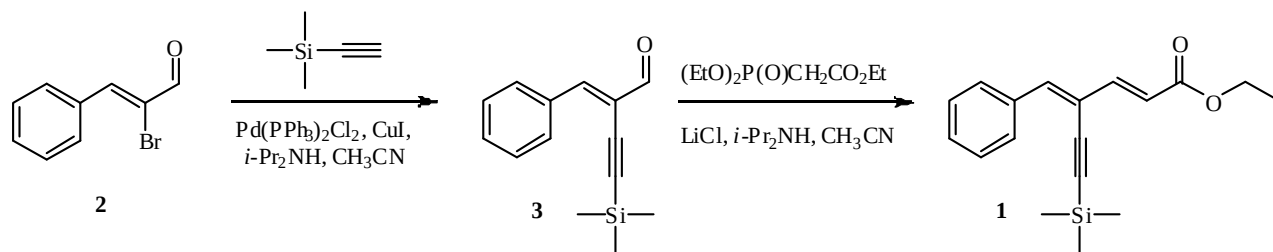
Key words: alkynylation; buta-1,3-dienes; coupling; Horner-Wadsworth-Emmons reaction; Sonogashira reaction.

Разветвленные бута-1,3-диены обладают широким спектром биологической активности, а также используются для получения перспективных π -сопряженных полимеров¹⁻⁴. В настоящее время наиболее эффективными и стереоселективными методами получения подобных соединений являются реакции сочетания, катализируемые переходными металлами (реакции Соногашира, Стилле, Сузуки, Хека)⁵⁻¹³.

Нами исследована возможность стереонаправленного синтеза этил (2E,4Z)-4-бензили-

ден-6-(триметилсилил)гекс-2-ен-5-иноата на основе *one-pot* последовательности реакции Соногашира/олефинирования по Хорнеру-Вадсворту-Эммонсу. Pd-катализируемое кросс-сочетание (2Z)-2-бром-3-фенилпроп-2-енала^{14,15} с этинил(триметил)силаном в присутствии каталитической системы Pd(PPh₃)₂Cl₂/CuI и диизопропиламина в качестве основания в ацетонитриле при комнатной температуре дает (2E)-2-бензилиден-4-(триметилсилил)бут-3-иналь (по данным ХМС и ГЖХ). Наличие альдегидной группы в еnine **3** позволяет проводить его дальнейшую функцио-

Дата поступления 27.06.22



Схема

нализацию и делает его перспективным предшественником 2-алкинил-1,3-бутадиенов и π -сопряженных полимеров^{16–18}. Олефинирование *in situ* енинового альдегида **3** триэтилфосфоноацетатом в стандартных условиях Masamune-Roush (DIPA/LiCl) гладко приводит к целевому бута-1,3-диену **1** с выходом 68%. *One-pot* реакция протекает с полной (*E*)-стереоселективностью вновь образованной C=C двойной связи и сохранением конфигурации Br-несущей двойной связи (схема).

Структура и изомерная чистота полученных соединений была подтверждена данными ЯМР-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии и высокоэффективного ГЖХ-анализа.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны в CDCl_3 на приборе AV-500 [500.13 (^1H) МГц и 125.76 МГц (^{13}C)]. Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^1H измеряли относительно ТМС, в спектрах ЯМР ^{13}C относительно сигнала растворителя (δ_{C} 77.00 м.д.). Хромато-масс-спектральный анализ проводили на приборе GCMS-QP2010S Shimadzu (электронная ионизация при 70 эВ, диапазон детектируемых масс 33–500 Да). Использовали капиллярную колонку HP-1MS (30 м $\times$ 0.25 мм $\times$ 0.25 мкм), температура испарителя 300 °С, температура ионизационной камеры 200 °С. Анализ проводили в режиме программирования температуры от 50 до 300 °С со скоростью 10 °С/мин, за-

тем при 300 °С в течение 15 мин, газ-носитель – гелий (1.1 мл/мин).

Этил (2*E*,4*Z*)-4-бензилиден-6-(триметилсил)гекс-2-ен-5-иноат (1). К суспензии 0.15 г (0.71 ммоль) винилбромида **2**, 14 мг (0.071 ммоль) CuI, 25 мг (0.036 ммоль) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ в 2 мл ацетонитрила прибавили 0.083 г (0.85 ммоль) этинил-(триметил)силана и 0.287 г (2.84 ммоль) диизопропиламина. Реакционную смесь перемешивали 5 ч при комнатной температуре в атмосфере аргона. Затем добавляли триэтилфосфоацетат (0.24 г, 1.07 ммоль) и LiCl (45 мг, 1.07 ммоль) и перемешивали в течение 16 ч. Реакцию обрабатывали водой (3 мл) и этилацетатом (3 $\times$ 3 мл). Объединенные органические фазы промывали насыщенным раствором NH_4Cl , сушили MgSO_4 и концентрировали. Сырой продукт очищали методом колоночной хроматографии (SiO_2 , гексан–этилацетат, 95:5). Выход 0.145 г (68%), маслообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.30 (с, 9H, CH_3), 1.33 (т, $J=7.1$ Hz, 3H, CH_3), 4.25 (к, $J=7.1$ Hz, 2H, CH_2O), 6.36 (д, $J=15.2$ Hz, 1H, C^2H), 6.97 (с, 1H, CHPh), 7.39–7.34 (м, 3H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 7.41 (д, $J=15.2$ Hz, 1H, C^3H), 7.99 (д, $J=7.4$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: -0.2 (3CH_3), 14.4 (CH_3), 60.5 (CH_2O), 100.0 (C^5), 105.2 (C^6), 118.8 (C^4), 120.9 (C^2), 128.4 ($2\text{CH}_{\text{аром.}}$), 129.8 ($\text{CH}_{\text{аром.}}$), 129.9 ($2\text{CH}_{\text{аром.}}$), 135.5 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 144.0 (CHPh), 145.9 (C^3), 167.1 (C^1). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 298 (11) [$\text{M}]^+$, 237 (16), 225 (9), 197 (9), 165 (9), 152 (8), 75 (33), 74 (9), 73 (100), 45 (9).

Литература

1. Chen G.Q., Patel M.K. Plastics derived from biological sources: present and future: a technical and environmental review // *Chem. Rev.*– 2012.– V.112.– Pp.2082-2099.
2. Tang C., Ryu C.Y. Sustainable polymers from biomass.– Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017.
3. Lima M.S., Costa C.S.M.F., Coelho J.F.J., Fonseca A.C., Serra A.C.A. Novel Unsaturated Polyester Nanocomposites via Hybrid 3D POSS-Modified Graphene Oxide Reinforcement: Electro-Technical Application Perspective // *GreenChem.*– 2018.– V.20.– Pp.4880-4890.

References

1. Chen G.Q., Patel M.K. [Plastics derived from biological sources: present and future: a technical and environmental review]. *Chem. Rev.*, 2012, vol.112, pp.2082-2099.
2. Tang C., Ryu C.Y. [Sustainable polymers from biomass]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017.
3. Lima M.S., Costa C.S.M.F., Coelho J.F.J., Fonseca A.C., Serra A.C.A. [Novel Unsaturated Polyester Nanocomposites via Hybrid 3D POSS-Modified Graphene Oxide Reinforcement: Electro-Technical Application Perspective]. *GreenChem.*, 2018, vol.20, pp.4880-4890.

4. Lomege J., Lapinte V., Negrell C., Robin J.J., Caillol S. Fatty Acid-Based Radically Polymerizable Monomers: From Novel Poly(meth)acrylates to Cutting-Edge Properties // *Biomacromolecules*. – 2019. – V.20. – Pp.4-26.
5. Walther S., Strehmel N., Schlorholz M., Strehmel B., Strehmel V., Photopol J. A Green Step to New Monomers and Their Polymerization // *Sci. Technol.* – 2016. – V.29. – Pp.123-132.
6. Hamada T., Yamashita S., Omichi M., Yoshimura K., Ueki Y., Seko N., Kakuchi R. Multicomponent-Reaction-Ready Biomass-Sourced Organic Hybrids Fabricated via the Surface Immobilization of Polymers with Lignin-Based Compounds // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2019. – V.7. – Pp.7795-7803.
7. Trost B. M. The atom economy – a search for synthetic efficiency // *Science*. – 1991. – V.254. – Pp.1471-477.
8. Sheldon R.A. The E Factor 25 years on: the Rise of Green Chemistry and Sustainability // *Green Chem.* – 2017. – V.19. – Pp.18-43.
9. Andraos J. Unification of Reaction Metrics for Green Chemistry: Applications to Reaction Analysis // *Org. Process Res. Dev.* – 2005. – V.9. – Pp.149-163.
10. Horvath I.T., Anastas P.T. Innovations and green chemistry // *Chem. Rev.* – 2007. – V.107. – Pp.2169-2173.
11. Dube M.A., Salehpour S. Applying the Principles of Green Chemistry to Polymer Production Technology // *Macromol. React. Eng.* – 2014. – V.8. – Pp.7-28.
12. Elias H.G. Industrial polymers and synthesis. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
13. Dadashi-Silab S., Doran S., Yagci Y. Photoinduced Electron Transfer Reactions for Macromolecular Syntheses // *Chem. Rev.* – 2016. – V.116. – Pp.10212-10275.
14. Игнатишина М.Г., Климина Е.В., Хлебникова П.С., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. Pd-катализируемый синтез (E)-2-((E)-бензилиден)-4-фенилбут-3-енала // *Баш. хим. ж.* – 2020. – Т. 27, № 4. – С.4-7.
15. Игнатишина М.Г., Климова В.О., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. Стереоселективный синтез (2E)-2-бензилиден-5-гидрокси-5-метилгекс-3-иналя // *Баш. хим. ж.* – 2022. – Т. 29, № 2. – С.26-28.
16. Bradford T.A., Payne A.D., Willis A.C., Paddon-Row M.N., Sherburn M.S. Practical Synthesis and Reactivity of [3]Dendralene. // *J. Org. Chem.* – 2010. – V.75, №2. – Pp.491-494.
17. Shakhmaev R.N., Ignatishina M.G., Zorin V.V. Stereodivergent synthesis of 2-alkynyl buta-1,3-dienes using Sonogashira coupling with controllable re-tention or inversion of olefin geometry // *Tetrahedron Lett.* – 2020. – V.61, №10. – P.151565.
18. Sherburn M.S. Preparation and Synthetic Value of π -Bond-Rich Branched Hydrocarbons // *Acc. Chem. Res.* – 2015. – V.48, №7. – Pp.1961-1970.
4. Lomege J., Lapinte V., Negrell C., Robin J.J., Caillol S. [Fatty Acid-Based Radically Polymerizable Monomers: From Novel Poly(meth)acrylates to Cutting-Edge Properties]. *Biomacromolecules*, 2019, vol.20, pp.4-26. doi:10.1021/acs.biomac.8b01156.
5. Walther S., Strehmel N., Schlorholz M., Strehmel B., Strehmel V., Photopol J. [A Green Step to New Monomers and Their Polymerization]. *Sci. Technol.*, 2016, vol.29, pp.123-132.
6. Hamada T., Yamashita S., Omichi M., Yoshimura K., Ueki Y., Seko N., Kakuchi R. [Multicomponent-Reaction-Ready Biomass-Sourced Organic Hybrids Fabricated via the Surface Immobilization of Polymers with Lignin-Based Compounds]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, vol.7, pp.7795-7803.
7. Trost B. M. [The atom economy - a search for synthetic efficiency]. *Science*, 1991, vol.254, pp.1471-477. doi: 10.1126/science.1962206.
8. Sheldon R.A. [The E Factor 25 years on: the Rise of Green Chemistry and Sustainability]. *Green Chem.*, 2017, vol.19, pp.18-43.
9. Andraos J. [Unification of Reaction Metrics for Green Chemistry: Applications to Reaction Analysis]. *Org. Process Res. Dev.*, 2005, vol.9, pp.149-163.
10. Horvath I.T., Anastas P.T. [Innovations and green chemistry]. *Chem. Rev.*, 2007, vol.107, pp.2169-2173.
11. Dube M.A., Salehpour S. [Applying the Principles of Green Chemistry to Polymer Production Technology]. *Macromol. React. Eng.*, 2014, vol.8, pp.7-28.
12. Elias H.G. [Industrial polymers and synthesis]. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
13. Dadashi-Silab S., Doran S., Yagci Y. [Photoinduced Electron Transfer Reactions for Macromolecular Syntheses]. *Chem. Rev.*, 2016, vol.116, pp.10212-10275.
14. Ignatishina M.G., Klimina E.V., Khlebnikova P.S., Shakhmaev R.N., Zorin V.V. *Pd-kataliziruyemyi sintez (E)-2-((E)-benziliden)-4-fenilbut-3-enalya* [Pd-catalyzed synthesis of (E)-2-((E)-benzylidene)-4-phenylbut-3-enal]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2020, vol.27, no.4, pp.4-7.
15. Ignatishina M.G., Klimova V.O., Shakhmaev R.N., Zorin V.V. *Stereoselektivnyi sintez (2E)-2-benziliden-5-gidroksi-5-metilgex-3-inalya*. [Stereoselective synthesis of (2E)-2-benzylidene-5-hydroxy-5-methylhex-3-ynal]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2022, vol.29, no.2, pp.26-28. doi: 17122/bcj-2022-2-26-28.
16. Bradford T.A., Payne A.D., Willis A.C., Paddon-Row M.N., Sherburn M.S. [Practical Synthesis and Reactivity of [3]Dendralene]. *J. Org. Chem.*, 2010, vol.75, no.2, pp.491-494.
17. Shakhmaev R.N., Ignatishina M.G., Zorin V.V. [Stereodivergent synthesis of 2-alkynyl buta-1,3-dienes using Sonogashira coupling with controllable retention or inversion of olefin geometry]. *Tetrahedron Lett.*, 2020, vol.61, no.10, p.151565.
18. Sherburn M.S. [Preparation and Synthetic Value of π -Bond-Rich Branched Hydrocarbons]. *Acc. Chem. Res.*, 2015, vol.48, no.7, pp.1961-1970.

С. О. Шепилова (асп.), Е. Э. Клен (д.фарм.н., доц., зав.каф.), Ф. А. Халиуллин (д.фарм.н., проф.)

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ 5-АМИНОЗАМЕЩЕННЫХ 3-БРОМ-4-НИТРО-1-(ТИЕТАНИЛ-3)-1Н-ПИРАЗОЛОВ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Башкирский государственный медицинский университет Минздрава России,
кафедра фармацевтической химии с курсами аналитической и токсикологической химии
450008, г. Уфа, ул. Ленина, 3; e-mail.ru: svetikshepilova@mail.ru

S. O. Shepilova, E. E. Klen, F. A. Khaliullin

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE OF 5-AMINO SUBSTITUTED 3-BROMO-4-NITRO-1- (THIETANYL-3)-1H-PYRAZOLES BY IR SPECTROSCOPY

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

Среди синтезированных ранее 5-аминозамещенных 3-бром-4-нитро-1-(тиетанил-3)-1Н-пиразолов выявлены перспективные соединения с антиагрегантной активностью. Для разработки на их основе перспективных лекарственных кандидатов проведено исследование структурных особенностей соединений методом инфракрасной спектроскопии (ИК). В ИК-спектрах 5-аминозамещенных 3-бром-4-нитро-1-(тиетанил-3)-1Н-пиразолов определены основные полосы поглощения, характерные для пиразольного и тиетанового циклов, а также полосы поглощения заместителей. Полученные данные представляют интерес для идентификации 5-аминозамещенных тиетанилпиразолов.

Ключевые слова: амины; идентификация; пиразол; ИК-спектроскопия; тиетан.

Among the previously synthesized 5-amino-substituted 3-bromo-4-nitro-1-(thietanyl-3)-1H-pyrazoles, promising compounds with antiaggregant activity were identified. To develop promising drug candidates on their basis, a study of the structural features of substances by infrared spectroscopy (IR) was carried out. In the IR spectra of 5-amino-substituted 3-bromo-4-nitro-1-(thietanyl-3)-1H-pyrazoles, the main absorption bands characteristic of the pyrazole and thietane rings, as well as the absorption bands of the substituents, were determined. The obtained IR spectroscopy data are of interest for the identification of 5-amino-substituted thietanylpyrazoles.

Key words: amines; identification; IR spectroscopy; pyrazole; thietane.

Производные пиразола представляют значительный интерес в качестве объектов для поиска новых биологически активных веществ, поскольку они обладают широким спектром биологической активности. Пиразол входит в структуру лекарственных средств, проявляющих антикоагулянтную ¹, противовоспалительную ², антибактериальную ³ и противоопухолевую активности ⁴, а также применяющихся для лечения болезни Альцгеймера ⁵ (рис.1).

В продолжение исследований по поиску новых биологически активных веществ среди тиетанилазолов, нами синтезированы 5-аминозамещенные 3-бром-4-нитро-1-(тиетанил-3)-1Н-пи-

разолы (**1a-n**), среди которых выявлены соединения с антиагрегантной активностью ⁶. Для разработки на их основе перспективных лекарственных кандидатов требуется исследование структуры вещества с использованием современных инструментальных физико-химических методов анализа, к которым относится инфракрасная спектроскопия (ИК), которая включена во все ведущие фармакопей ⁷.

Целью данной работы является анализ ИК-спектров новых биологически активных 5-аминозамещенных 3-бром-4-нитро-1-(тиетанил-3)-1Н-пиразолов **1a-n** для разработки методов определения их подлинности.

Дата поступления 24.06.22

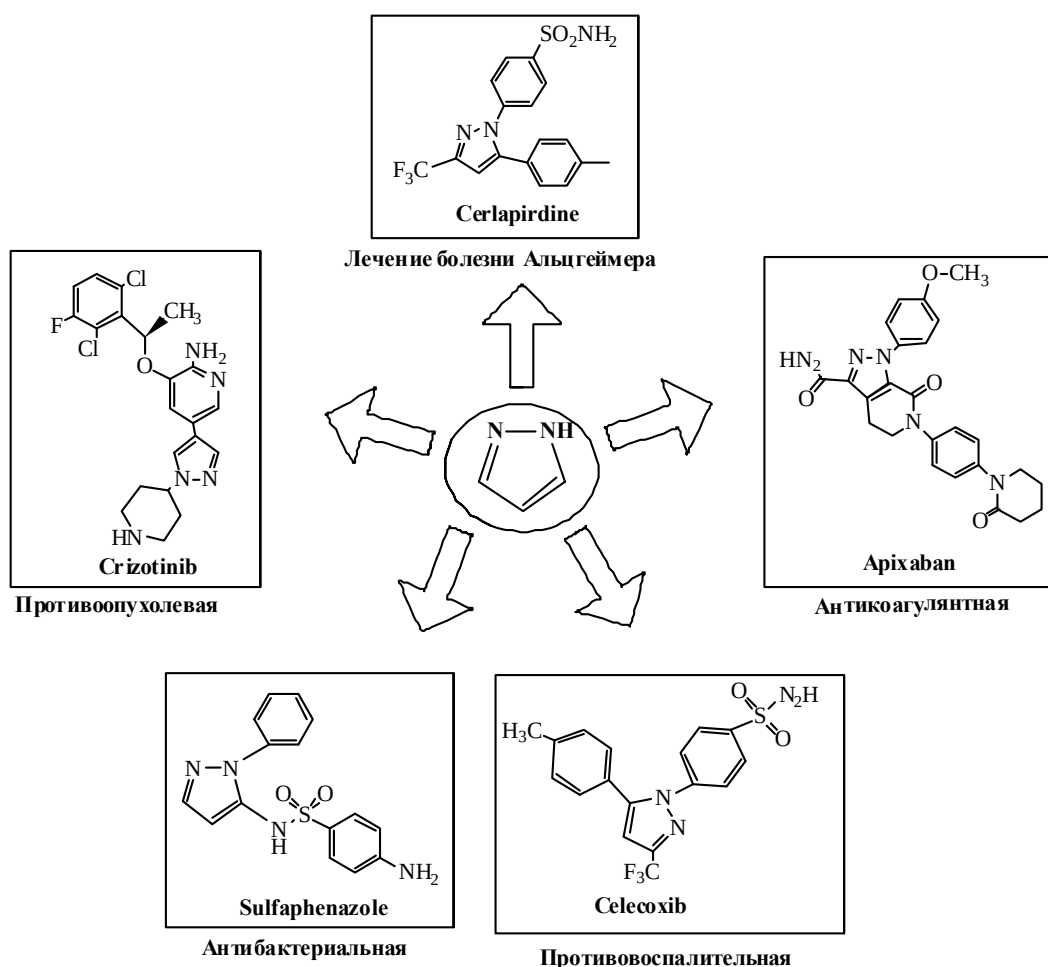


Рис.1. Лекарственные средства, являющиеся производными пиразола

Материалы и методы

Объектами исследования являются 5-аминозамещенные 3-бром-4-нитро-1-(тиетанил-3)-1Н-пиразолы **1a-n** (рис. 2), синтезированные в результате взаимодействия 3,5-дибром-4-нитро-1-(тиетанил-3)-1Н-пиразола с 3-кратным мольным избытком алифатических, гетероциклических и ароматических аминов по методике, описанной в работе ⁶. Строение полученных 5-аминозамещенных 3-бром-4-нитро-1-(тиетанил-3)-1Н-пиразолов **1a-n** подтверждено данными ИК-спектроскопии (табл. 1).

Регистрацию ИК-спектров проводили на спектрометре Инфралюм ФТ-02 в таблетках с KBr в интервале 400-4000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. Вещество (2 мг), предназначенное для испытания, растирали с 150–200 мг тщательно измельченного и высушенного бромида калия, добиваясь необходимой однородности, и прессовали в диск в течение 2–5 мин. Отнесение полос поглощения в ИК-спектре осуществлялось в соответствии с литературными данными ^{8,9}.

Результаты и их обсуждение

В ИК спектрах соединений **1a-n** можно выделить несколько групп полос поглощения, принадлежащих пиразольному и тиетановому циклам, и заместителям: 4-нитрогруппе, бром в положении С³ и фрагменту амина по положению С⁵.

Согласно литературным данным, в молекуле незамещенного пиразола валентные колебания пиразольного цикла регистрируются при 1552 см⁻¹ (C=C) и 1646 см⁻¹ (C=N) ¹⁰, тогда как в случае 5-аминопроизводных положение полос поглощения смещается в низкочастотную область и наблюдается около 1495-1520 см⁻¹ и 1560 см⁻¹ ⁹. В спектрах соединений **1a-n** интенсивные полосы поглощения валентных колебаний связей C=N и C=C пиразольного цикла регистрируются в диапазоне 1489-1621 см⁻¹. Следует отметить, что положение полос зависит от природы амина в положении С⁵. Так, для пиразолов **1a-f,n**, содержащих вторичные гетероциклические амины и диэтиламин, полосы поглощения валентных колебаний C=N, C=C-связей регистрируются в интервале 1489-1548 см⁻¹. В случае остатков первичных аминов соединений

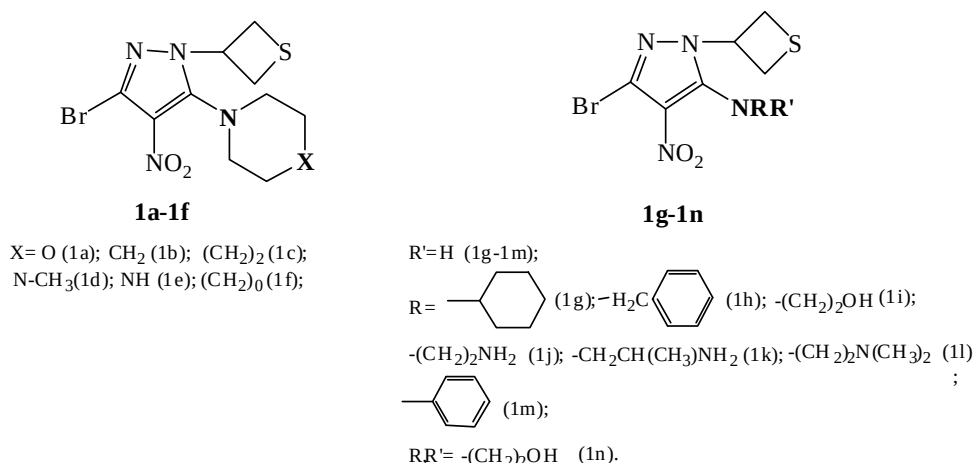


Рис. 2. Структуры 5-аминозамещенных 3-бром-4-нитро-1-(тиетанил-3)-1H-пиразолов 1a-n

Таблица 1

**Основные колебательные частоты (см⁻¹) в ИК-спектрах
5-аминозамещенных 3-бром-4-нитро-1-(тиетанил-3)-1H-пиразолов 1a-n**

Соединение	ИК-спектр, ν , см ⁻¹ (таб. KBr)								
	S(CH ₂) ₂	C-Br	C-N	C=C, C=N	NO ₂	CH	NH	OH	C-O
1a	662	1026	832; 1257	1494; 1540	1345; 1427	2857 - 2970	-	-	-
1b	662	1043	832; 1251	1495; 1538	1334; 1427	2802 - 2973	-	-	-
1c	662	1036	836; 1258	1493; 1541	1342; 1431	2822 - 2987	-	-	-
1d	662	1047	832; 1254	1497; 1541	1345; 1433	2702 - 2800	-	-	-
1e	662	1025	836; 1251	1493; 1536	1343; 1426	2790 - 2977	-	-	-
1f	662	1047	833; 1257	1493; 1548	1337; 1435	2819 - 3000	-	-	-
1g	653	1041	836; 1239	1527; 1591	1329; 1479	2828 - 2977	3325	-	-
1h	651	1061	839; 1236	1533; 1603	1329; 1479	2819 - 3000	3331	-	-
1i	670	1044	832; 1234	1525; 1603	1328; 1475	2873 - 3024	3262	3536	1166
1j	679	1041	833; 1234	1508; 1621	1328; 1475	2858 - 2946	3262 - 3429	-	-
1k	656	1041	824; 1228	1500; 1606	1321; 1474	2836 - 2981	3380	-	-
1l	679	1030	836; 1248	1508; 1603	1333; 1473	2702 - 2800	3263	-	-
1m	651	1033	836; 1246	1407; 1508; 1569	1329; 1474	2936 - 3045	3286	-	-
1n	667	1038	837; 1335	1489; 1547	1353; 1442	2869 - 3028	-	3413	1171

1g-m поглощение смещается в область высоких частот примерно на 40 см⁻¹.

Присутствие в ИК-спектрах соединений **1a-n** слабых низкочастотных полос поглощения валентных колебаний S(CH₂)₂-группы в интервале 651-679 см⁻¹ подтверждает наличие тиетанового цикла ¹¹.

Характерными полосами поглощения для соединений **1a-n** являются полосы поглощения за-

местителей. Валентные колебания NO₂-группы регистрируются в интервалах 1321-1353 см⁻¹ (симметричные), 1426-1479 см⁻¹ (антисимметричные) и 824-839 см⁻¹ (ν C-N). Валентные колебания C-Br-связи наблюдаются в интервале 1025-1061 см⁻¹ ⁸.

К полосам поглощения фрагмента амина по положению C⁵ в ИК-спектрах соединений **1g-m** можно отнести полосу поглощения колебаний

$\nu\text{C}-\text{N}$ -связи в интервале $1228\text{--}1258\text{ см}^{-1}$. В области $3262\text{--}3429\text{ см}^{-1}$ регистрируются валентные колебания NH -группы вторичных алифатических и ароматических аминов.

Для соединений **1i,n**, содержащих фрагмент этаноламина, в ИК-спектрах полосы поглощения гидроксильной группы наблюдаются около $3413\text{--}3536\text{ см}^{-1}$, а валентные колебания $\text{C}-\text{O}$ группы – около $1166\text{--}1171\text{ см}^{-1}$.

Таким образом, с помощью метода ИК-спектроскопии определены основные полосы поглощения для 5-аминозамещенных 3-бром-4-нитро-1-(тиетанил-3)-1H-пиразолов, характерные для пиразольного, тиетанового циклов, а также полосы поглощения заместителей. Установлено, что ИК-спектрометрия может быть использована для подтверждения подлинности и для установления структуры молекулы при идентификации 5-аминозамещенных тиетанилпиразолов **1a-n**.

Литература

1. Siddiqui M. U., Scalzitti D., Naeem Z. Apixaban in comparison to warfarin for stroke prevention in nonvalvular atrial fibrillation: A systematic review and meta-analysis of observational Studies // *Cardiology Research and Practice*. – 2019. – V.2019. – Pp.1-7.
2. Isiordia-Espinoza M. A., Franco-Gonzalez M. A., Alonso-Castro A. J., Franco-de la Torre L. Analgesic effectiveness and safety of celecoxib versus non-opioid active controls after third molar surgery: A meta-analytical evaluation // *J. Stomatol. Oral Maxillofac. Surg.* – 2022. – V.123, №3. – Pp.e1-e9.
3. Chen H., Wang B., Li P., Yan H., Li G., Huang H., Lu Y. The optimization and characterization of functionalized sulfonamides derived from sulfaphenazole against mycobacterium tuberculosis with reduced CYP 2C9 inhibition // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2021. – V.40. – Pp.1-6.
4. Heigener D. F., Reck M. Crizotinib // *Recent results in cancer research. Fortschritte der Krebsforschung. Progres dans les recherches sur le cancer*. – 2018. – V.211. – Pp.57-65.
5. Lalut J., Karila D., Dallemagne P., Rochais C. Modulating 5-HT₄ and 5-HT₆ receptors in Alzheimer's disease treatment // *Future Medicinal Chemistry*. – 2017. – V.9, №8. – Pp.781-795.
6. Халиуллин Ф. А., Клен Е. Э., Павлов В. Н., Самородов А. В., Шепилова С. О., Макарова Н. Н., Нурланова С. Н., Абзалилов Т. А. Синтез и биологическая активность 5-алкокси 5-аминозамещенных 3-бром-4-нитро-1-(тиетан-3-ил)-1H-пиразолов // *Хим.-фарм. журн.* – 2022. – Т.56, №3. – С.316-320.
7. Arzamastsev A. P., Sadchikova N. P., Titova A. V. Current state of IR spectroscopy applied to pharmaceutical analysis // *Pharm. Chem. J.* – 2008. – V.42, №8. – Pp.466-470.
8. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. – М.: Мир, БИНОМ. Лаб. знаний, 2006. – 439 с.
9. Katritzky A. R., Taylor P. J. Infrared spectroscopy of heterocycles // *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*. – 1971. – Pp.265-434.
10. Khan I. M., Alam K., Afshan M., Shakya S., Islam M. Thermodynamic and structural studies of newly prepared CT complex between pyrazole as a donor and salicylic acid as acceptor at various temperatures in ethanol // *J. Mol. Struct.* – 2020. – V.1206. – Pp.1-10.
11. Lesniak S., Kinart W. J., Lewkowski J. Thietanes and Thietes: Monocyclic // *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*. – 2008. – Pp.389-428.

References

1. Siddiqui M. U., Scalzitti D., Naeem Z. [Apixaban in comparison to warfarin for stroke prevention in nonvalvular atrial fibrillation: a systematic review and meta-analysis of observational studies]. *Cardiology Research and Practice*, 2019, vol.2019, pp.1-7.
2. Isiordia-Espinoza M. A., Franco-Gonzalez M. A., Alonso-Castro A. J. [Analgesic effectiveness and safety of celecoxib versus non-opioid active controls after third molar surgery: A meta-analytical evaluation]. *J. Stomatol. Oral Maxillofac. Surg.*, 2022, vol.123, no.3, pp.e1-e9.
3. Chen H., Wang B., Li P., Yan H., Li G., Huang H., Lu Y. [The optimization and characterization of functionalized sulfonamides derived from sulfaphenazole against Mycobacterium tuberculosis with reduced CYP 2C9 inhibition]. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2021, vol.40, pp.1-6.
4. Heigener D. F., Reck M. [Crizotinib]. *Recent results in cancer research. Fortschritte der Krebsforschung. Progres dans les recherches sur le cancer*, 2018, vol.211, pp.57-65.
5. Lalut J., Karila D., Dallemagne P., Rochais C. [Modulating 5-HT₄ and 5-HT₆ receptors in Alzheimer's disease treatment]. *Future Medicinal Chemistry*, 2017, vol.9, no.8, pp.781-795.
6. Khaliullin F. A., Klen E. E., Pavlov V. N., Samorodov A. V., Shepilova S. O., Makarova N. N., Nurlanova S. N., Abzalilov T. N. [Synthesis and Biological Activity of 5-alkoxy- and 5-amino-substituted 3-bromo-4-nitro-1-(thietan-3-yl)-1H-pyrazoles]. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2022, vol.56, no.3, pp.316-320.
7. Arzamastsev A. P., Sadchikova N. P., Titova A. V. [Current state of IR spectroscopy applied to pharmaceutical analysis]. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2008, vol.42, no.8, pp.466-470.
8. Presch E., Bulmann F., Affolter K. *Opredelenie stroeniya organicheskikh soedineniy. Tablitsy spektral'nykh dannykh* [Structure determination of organic compounds. Tables of spectral data]. Moscow, Mir, BINOM Publ., 2006, 439 p.
9. Katritzky A. R., Taylor P. J. [Infrared Spectroscopy of Heterocycles]. *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, 1971, pp.265-434.
10. Khan I. M., Alam K., Afshan M., Shakya S., Islam M. [Thermodynamic and structural studies of newly prepared CT complex between pyrazole as a donor and salicylic acid as acceptor at various temperatures in ethanol]. *J. Mol. Struct.*, 2020, vol.1206, pp.1-10.
11. Lesniak S., Kinart W. J., Lewkowski J. [Thietanes and Thietes: Monocyclic]. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, 2008, pp.389-428.

И. Н. Павлова (к.х.н., доц.)^{1,2}, О. С. Травкина (к.х.н., доц.)^{1,2},
Д. Л. Хайруллина (магистрант)², Б. И. Кутепов (д.х.н., проф.)^{1,2}

ГРАНУЛИРОВАННЫЙ ЦЕОЛИТ LSX В Li-ФОРМЕ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ АДсорбЦИОННОЙ ОСУШКИ И ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ CO₂

¹ Институт нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра РАН,
лаборатория приготовления катализаторов

450075, г. Уфа, пр. Октября, 141; e-mail: superirina.pavlova@yandex.ru

² Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра технологии нефти и газа

450064, Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: tng@rusoil.ru

I. N. Pavlova^{1,2}, O. S. Travkina^{1,2}, D. L. Khairullina², B. I. Kutevov^{1,2}

GRANULATED ZEOLITE LSX IN Li-FORM FOR PROCESSES OF ADSORPTION DRYING AND GAS PURIFICATION FROM CO₂

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

² Ufa State Petroleum Technological University

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

Методами рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового анализов, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и ртутной порометрии исследованы физико-химические характеристики гранулированных цеолитов LSX. Проведен сравнительный анализ адсорбционных свойств в статическом и динамическом режимах синтезированного гранулированного образца с промышленным импортным аналогом. Показано, что по адсорбционной активности в динамических условиях по парам воды и углекислому газу синтезированный гранулированный цеолит LSX в Li-форме не уступает импортному аналогу.

Ключевые слова: адсорбент; адсорбция; гранулы; ионообменные формы; катион; кристалл; обработка; полость; синтез; степень кристалличности; степень обмена; цеолит LSX.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема №FMRS-2022-0080).

Структурные исследования проведены в Региональном Центре коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН, в рамках выполнения государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема №FMRS-2022-0081).

The physicochemical characteristics of LSX granular zeolites were studied by X-ray fluorescence, X-ray phase analysis, low-temperature nitrogen adsorption-desorption and mercury porosimetry. A comparative analysis of the adsorption properties in static and dynamic modes of the synthesized granular sample with an industrial imported analogue was carried out. It is shown that the synthesized granular zeolite LSX in the Li-form is not inferior to the imported analog in terms of adsorption activity under dynamic conditions for water vapor and carbon dioxide.

Key words: adsorbent; adsorption; cation; cavity; crystal; degree of exchange; degree of crystallinity; granules; ion-exchange forms; synthesis; treatment; zeolite LSX.

The work was carried out within the framework of the state task of the Institute of Petrochemistry and Catalysis of Ural Federal Research Center of RAS (subject no.FMRS-2022-0080).

Structural studies were carried out at the Regional Center for Collective Use «Agidel» UFITS RAS, within the framework of the state task of the Institute of Petrochemistry and Catalysis UFITS RAS (subject no. FMRS-2022-0081).

Дата поступления 15.03.22

Необходимость в удалении CO_2 возникает в процессах низкотемпературного разделения воздуха, декарбонизации газов (приготовление контролируемых атмосфер, подготовка биогаза к непосредственному использованию в качестве топлива, концентрирование CO_2 в содовом производстве, очистка этилена перед его переработкой в полиэтилен и т.п.) ¹⁻⁵. В перечисленных процессах в настоящее время используются адсорбенты на основе обменных форм цеолита X ²⁻⁵. Основной областью применения адсорбентов на основе обменных форм цеолита LSX является производство азота и кислорода разделением воздуха по технологии КБА ^{1, 6-9}. В работе ¹⁰ показано, что при объемном заполнении внутрикристаллического пространства цеолита (концентрация CO_2 10.0% об.) наибольшие значения равновесных адсорбционных емкостей по CO_2 (A_{CO_2}) достигаются на ионообменных формах порошкообразного цеолита X, в котором содержится меньшее количество катионов по сравнению с цеолитом LSX. В то же время при малых степенях заполнения внутрикристаллического пространства цеолита (концентрация CO_2 0.03–0.04 % об.) проявляется специфическое взаимодействие молекул с обменными катионами, результаты которого зависят от природы и содержания катионов. В этом случае для ионообменных форм порошкообразного цеолита LSX, содержащих большее количество катионов, значения A_{CO_2} выше и составляют 22.0–29.0 мг/г в зависимости от природы катиона (максимальное значение у Li-формы). На Na-, K-, Li- и Ca-формах цеолита X значения A_{CO_2} в 1.3–1.4 раза ниже.

Следует отметить, что цеолиты синтезируют в виде порошков, а при приготовлении из них адсорбентов для практического применения в промышленных аппаратах необходимы последующая формовка в гранулы в смеси со связующим материалом и термообработка при 550–600 °С. Поэтому данная работа посвящена получению гранулированного цеолита LSX в Li-форме и сравнительному исследованию его адсорбционных свойств по сравнению со свойствами промышленного импортного адсорбента.

Материалы и методы исследования

Синтез высокодисперсного и гранулированного цеолита LSX

Высокодисперсный цеолит LSX в NaK-форме (далее NaK-LSX) кристаллизовали из реакционной смеси следующего состава: $(5.0-5.5)\text{Na}_2\text{O} \cdot (1.6-1.65)\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2.0-2.2)\text{SiO}_2 \cdot (120-130)\text{H}_2\text{O}$. Подробное описание методики синтеза

приведено в работе ¹¹. Для приготовления гранулированного цеолита NaK-LSX использовали порошкообразный цеолит NaK-LSX и каолинитовую глину Трошковского месторождения. (Химический состав глины в пересчете на оксиды, % мас.: $\text{SiO}_2 = 58.8$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 36.7$; $\text{Na}_2\text{O} = 0.2$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1.5$; $\text{MgO} = 1.0$; $\text{CaO} = 1.5$). Указанные выше компоненты смешивали при соотношении 80.0% мас. цеолита и 20.0% мас. глины, полученную смесь увлажняли и формовали в гранулы диаметром 1.6 ± 0.1 мм и длиной 3–6 мм, после чего сушили при 120–140 °С в течение 3–4 ч и прокаливали при 600–650 °С в течение 4–6 ч в атмосфере воздуха ¹². Полученные гранулы подвергали гидротермальной обработке в растворе гидроксида натрия ($C_{\text{NaOH}} = 70$ г/л) при 70 °С в течение 3 ч. После обработки гранулы отделяли от жидкой фазы, отмывали и высушивали при 120–125 °С в течение 6 ч. Условия щелочной обработки выбраны на основании предварительных экспериментов. Образец гранулированного цеолита NaK-LSX до щелочной обработки обозначен как Gran-1, а после нее – Gran-2. Li-форму гранулированного цеолита LSX (далее – Gran-3) получали ионным обменом в водных растворах хлорида лития при 80–90 °С, соотношении катионов в растворе и катионов в цеолите $G = 1.5$ г-экв/г-экв, pH = 5.5–7.0 и продолжительности 1 ч по аналогии с порошкообразным образцом ¹³. Обменную обработку проводили 3 раза. После обмена образцы сушили при 110–120 °С не менее 12 ч в атмосфере сухого воздуха, затем прокаливали при 540–550 °С в течение 4 ч в той же атмосфере. Исследование физико-химических и адсорбционных свойств образцов синтезированного гранулированного цеолита LSX в Li-форме проводили в сравнении с промышленным импортным адсорбентом X(13X) производства Швейцарии.

Физико-химические методы исследования образцов

Химический состав жидкой фазы и образцов после их перевода в раствор анализировали на пламенном фотометре ПФА-378 и энергодисперсионном рентгено-флуоресцентном спектрометре EDX-800HS (Shimadzu) с рентгеновской трубкой с родиевым анодом (напряжение 15–50 кВ, ток 20–1000 мкА, вакуум, коллиматор 3–5 мм). Погрешность определения химического состава составляла $\pm 5\%$ отн.

Фазовый состав цеолитов определяли на дифрактометре Rigaku Ultima IV в $\text{CuK}\alpha$ -излучении в области углов от 3 до 50 (2 θ) с шагом 0.5 °С/мин и временем накопления в каждой точке 20 с.

Фазовый анализ проводили сопоставлением полученных дифрактограмм с базой данных PDF2. Степень кристалличности образцов (ОСК)

рассчитывали, как отношение суммарной интегральной интенсивности кристаллической фазы к сумме суммарных интегральных интенсивностей кристаллической и аморфной фаз. Погрешность определения степени кристалличности составляла $\pm 5\%$ отн.

Характеристики пористой структуры изучали методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (77 К) на приборе ASAP-2020 «Micromeritics». Перед анализом образцы вакуумировали при 350 °С 6 ч. Удельная поверхность рассчитана по БЭТ при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.2$. Распределение размера пор рассчитано по десорбционной кривой методом ВЈН (Баррета-Джойнера-Халенды), общий объем пор определен методом ВЈН при относительном давлении $P/P_0 = 0.95$. Объем микропор в присутствии мезопор определяли t -методом де Бура и Липпенса. Суммарный объем макропор размером от 50 нм и более оценивали методом ртутной порометрии на приборе Carlo Erba Porozimeter-2000.

Механическую прочность на раздавливание гранулированных цеолитов, характеризующуюся величиной нагрузки на единицу площади поперечного сечения гранулы, необходимой для ее механического разрушения, определяли согласно ¹⁴.

Адсорбционные свойства пористой структуры полученных образцов характеризовали значениями равновесных адсорбционных емкостей по парам воды (A_{H_2O}) и бензола ($A_{C_6H_6}$) при 25 °С и $P/P_s = 0.8$ ¹⁵. Для оценки адсорбционной активности образцов в динамическом режиме измеряли их адсорбционные емкости по H_2O (D_{H_2O}) и CO_2 (D_{CO_2}), из смесей с воздухом в проточном адсорбере при атмосферном давлении, температуре 20–25 °С и объеме загруженного адсорбента 150 см³. Скорость паро- или газозоудушного потока составляла 1.0 ± 0.25 дм³/мин для смеси с H_2O и CO_2 при концентрации 13–15 и 200 мг/дм³, соответственно.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены данные химического состава и степени кристалличности (ОСК) высокодисперсного цеолита NaK-LSX, а также исследованных в данной работе гранулированных образцов цеолита LSX. Видно, что химический состав образца Gran-2 от химического состава образца Gran-1 отличается большим содержанием натрия. Полученные результаты объясняются тем, что при щелочной обработке происходит ионный обмен катионов K^+ на катионы Na^+ . При трехкратной обработке раствором хлорида лития катионы

Na^+ и K^+ , в основном, заменяются на катионы Li^+ . Из-за недоступности части катионов Na^+ и K^+ их полной замены на катионы Li^+ не происходит. Содержание основных компонентов в образцах Gran-3 и 13X отличается в пределах ошибки их определения.

Таблица 1
Химический состав, ОСК высокодисперсного цеолита NaK-LSX, гранулированных образцов цеолита LSX и импортного образца 13X

Образец	Химический состав, % мас.					ОСК, % отн.
	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
NaK-LSX	-	15.7	7.1	33.5	43.7	99
Gran-1	-	12.3	5.6	38.8	43.3	82
Gran-2	-	15.0	3.8	37.9	43.3	83
Gran-3	13.4	1.9	0.9	37.9	45.9	82
13X	13.8	0.9	0.4	37.8	47.1	89

Высокодисперсный цеолит NaK-LSX характеризуется степенью кристалличности, близкой к 100% (табл. 1). В образце Gran-1 содержание цеолитной фазы снижается за счет добавления Трошковской глины. При щелочной обработке и дальнейшем катионом обмене степень кристалличности образцов практически не изменяется. Степень кристалличности образца 13X несколько выше, чем остальных гранулированных образцов, по-видимому, из-за большего содержания цеолитной фазы.

Образец высокодисперсного цеолита NaK-LSX является микропористым (табл. 2), содержание мезопор незначительное. При приготовлении гранулированных образцов формируется вторичная мезо-макропористая структура между кристаллами цеолита и частицами Трошковской глины.

Таблица 2
Характеристики пористой структуры образцов высокодисперсного, гранулированного цеолита LSX и 13X по данным низкотемпературной (77 К) адсорбции-десорбции азота и ртутной порометрии

Образец	$S_{БЭТ}^*$, м ² /г	$V_{микро}$, см ³ /г	$V_{мезо}$, см ³ /г	$V_{макро}$, см ³ /г	$V_{общ}$, см ³ /г
NaK-LSX	651	0.29	0.01	-	0.30
Gran-1	374	0.22	0.09	0.38	0.69
Gran-2	420	0.23	0.10	0.32	0.65
Gran-3	430	0.23	0.11	0.33	0.67
13X	455	0.22	0.12	0.34	0.68

$S_{БЭТ}^*$ – «кажущаяся» удельная поверхность по методу БЭТ;

$V_{микро}$, $V_{мезо}$, $V_{макро}$ и $V_{общ}$ – объем микро- мезо - макро- и общий объем пор, соответственно

Адсорбционные характеристики образцов Gran-3 и 13X

Характеристики	Образец	
	Gran-3	13X
Равновесные адсорбционные емкости (см ³ /г) по парам:		
H ₂ O	0.30	0.31
C ₆ H ₆	0.31	0.32
Динамические адсорбционные емкости (мг/г) по:		
D _{H₂O}	127	120
D _{CO₂}	42	40

Видно, что значения удельной поверхности и объема микропор для порошкообразного цеолита NaK-LSX равны 651 м²/г и 0.29 см³/г, соответственно. Для гранул до щелочной обработки (образец Gran-1) мы наблюдаем снижение этих характеристик из-за уменьшения содержания в гранулах цеолита и частичной блокировки его кристаллов связующим компонентом. При обработке гранул в растворе щелочи происходит деблокирование некоторых кристаллов из-за растворения частиц глины. В результате увеличиваются значения удельной поверхности до 420 м²/г и объема микропор до 0.23 см³/г (образец Gran-2). Значения объемов мезопор незначительно увеличиваются, а макропор уменьшаются. Характеристики пористой структуры образцов Gran-3 и 13X отличаются незначительно.

Следует отметить, что обработка гранул в растворе щелочи приводит к увеличению механической прочности гранул на раздавливание с 1.10 до 1.25 кг/мм² из-за частичного разрушения макропор гранул и уплотнения их структуры. При дальнейшем обмене катионов Na⁺ и K⁺ на катионы Li⁺ механическая прочность образцов не изменяется.

Результаты исследования адсорбционных характеристик образцов Gran-3 и 13X приведены в табл. 3.

Видно, что равновесные адсорбционные емкости по парам воды и бензола обоих гранулированных образцов имеют близкие значения. Дополнительно были изучены адсорбционной активности по CO₂ и парам воды в динамическом режиме. Установлено, что значения D_{H₂O} у образцов Gran-3 и 13X близки и равны 127 и 120 мг/г, соответственно, значения D_{CO₂} также близки и равны 42 и 40 мг/г, соответственно.

Таким образом, предложенный нами способ приготовления гранулированного цеолита LSX в Li-форме включает следующие стадии: синтез высокодисперсного цеолита NaK-LSX; его смешение и грануляция с Трошковской глиной; сушка в атмосфере воздуха при 120–140 °С в течение 3–4 ч и прокалка при 600–650 °С в течение 4–6 ч; обработка в растворе гидроксида натрия с концентрацией CNaOH = 70 г/л при 70 °С в течение 3 ч с последующим трехкратным ионным обменом в растворе LiCl. Сравнительный анализ физико-химических и адсорбционных характеристик полученного гранулированного цеолита LSX в Li-форме и импортного адсорбента 13X показал, что равновесные адсорбционные емкости по парам воды и бензола исследованных гранулированных образцов имеют близкие значения. Значения адсорбционной активности по парам воды и по углекислому газу в динамическом режиме у полученного в данной работе гранулированного цеолита LSX в Li-форме (Gran-3) и импортного адсорбента (13X) также близки.

Литература

1. Ruthven D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. – New Jersey: Wiley and sons, 1984. – 433 p.
2. Ruthven D.M., Farooq S., Knaebel K. Pressure Swing Adsorption. – N.Y.: VCH Publishers, 1994. – 352 p.
3. Шумяцкий Ю.И., Афанасьев Ю.М. Адсорбция: процесс с неограниченными возможностями. – М. Высшая школа, 1998. – 78 с.
4. Yang R.T. Adsorbents Fundamentals and applications. – New Jersey: Wiley and sons, 2003. – 425 p.
5. Zhonglin Zhao, Xingyu Cui, Jinghong Ma, Ruifeng Li Adsorption of carbon dioxide on alkali-modified zeolite 13X adsorbents // International journal of greenhouse gas control. – 2007. – №1. – Pp. 355-359.
6. Шумяцкий Ю.И. Промышленные адсорбционные процессы. – М.: КолосС, 2009. – 183 с.
7. Kulprathipanja S. Zeolites in industrial separation and catalysis. – New Jersey: Wiley and sons, 2010. – 593 p.

References

1. Ruthven D. [Principles of Adsorption and Adsorption Processes]. New Jersey, Wiley and sons Publ., 1984, 433 p.
2. Ruthven D., Farooq S., Knaebel K. [Pressure Swing Adsorption]. N.Y., VCH Publishers, 1994, 352 p.
3. Shumiatskii I.I., Afanas'ev I.M. *Adsorbtsiya: protsess s neogranichennymi vozmozhnostiami* [Adsorption: a process with unlimited possibilities]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1998, 78 p.
4. Yang R. [Adsorbents Fundamentals and applications]. New Jersey, Wiley and sons Publ., 2003, 425p.
5. Zhonglin Z., Xingyu C., Jinghong M., Ruifeng L. [Adsorption of carbon dioxide on alkali-modified zeolite 13X adsorbents]. *International journal of greenhouse gas control*, 2007, no.1, pp. 355-359.
6. Shumiatskii Yu.I. *Promyshlennye adsorbtsionnye protsessy* [Industrial adsorption processes]. Moscow, KolosS Publ., 2009, 183p.

8. Bulow M., Shen D. Sorption kinetics of atmospheric gases on Li, RE (rare earth)-LSX zeolite beads as sorbents for oxygen PVSA processes // *Microporous and Mesoporous Materials*.– 2007.– V.105, Iss.1-2.– Pp.163-169.
9. Leonova, A.A., Mel'gunov M.S. Alteration of adsorption selectivity of LSX zeolite in Li⁺ and H⁺ forms towards CO₂ and N₂O // *Catalysis for Sustainable Energy*.– 2017.– V.4.– Pp.31-35.
10. Ишкильдина А. Х., Павлова И. Н., Галиева Г. Ф., Гарифуллина К. Р., Тукаева Э. И., Алехина И. Е. Влияние замены катионов Na⁺ на Ca²⁺, Mg²⁺ и Zn²⁺ на адсорбционные характеристики цеолита LSX // *Вестник БГУ*.– 2021.– Т.26, №2.– С.360-365.
11. Pavlova I.N., Travkina O. S., Garieva G. F. The Influence of Hydrogel Aging Conditions on the Crystal Size and Morphology of LSX Zeolite in the NaK-Form// *Petroleum Chemistry*.– 2020.– V.60, №8.– Pp.903-908.
12. Павлова И.Н., Травкина О.С., Галиаутдинова Л.С. Гранулированный цеолит типа LSX, синтез и исследование в адсорбции H₂O, n-C₇H₁₆ и C₆H₆ // *Баш. хим. ж.*– 2019.– Т.26, №1.– С.125-128.
13. Павлова И.Н., Галиева Г.Ф., Травкина О.С., Кутепов Б.И., Фомкин А.А., Школин А.В. Синтез и исследование термической стабильности NaK-, K-, Na- и Li-форм цеолита LSX // *Физикохимия поверхности и защита материалов*.– 2015.– Т.51, №5.– С.767-772.
14. ОСТ 38.01176-79. Методы испытаний: Катализаторы крекинга шариковые.– М.: Стандартиформ, 1979.– 33 с.
15. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники.– М.: Химия, 1984.– 592 с.
7. Kulprathipanja S. [Zeolites in industrial separation and catalysis]. New Jersey, Wiley and sons Publ., 2010, 593 p.
8. Bulow M., Shen D. [Sorption kinetics of atmospheric gases on Li,RE (rare earth)-LSX zeolite beads as sorbents for oxygen PVSA processes]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, vol.105, is.1-2, pp.163-169.
9. Leonova A.A., Mel'gunov M.S. [Alteration of adsorption selectivity of LSX zeolite in Li⁺ and H⁺ forms towards CO₂ and N₂O]. *Catalysis for Sustainable Energy*, 2017, vol.4, pp.31-35.
10. Ishkil'dina A. KH., Pavlova I. N., Gariyeva G. F., Garifullina K. R., Tukayeva E. I., Alekhina I. Ye. *Vliyanie zameny kationov Na⁺ na Ca²⁺, Mg²⁺ i Zn²⁺ na adsorbtsionnyye kharakteristiki tseolita LSX* [Effect of replacement of Na⁺ cations by Ca²⁺, Mg²⁺ and Zn²⁺ on adsorption characteristics of LSX zeolite]. *Vestnik BGU* [Bulletin of BSU], 2021, vol.26, no.2, pp.360-365.
11. Pavlova I.N., Travkina O. S., Garieva G. F. [The Influence of Hydrogel Aging Conditions on the Crystal Size and Morphology of LSX Zeolite in the NaK-Form]. *Petroleum Chemistry*, 2020, vol.60, no.8, pp.903-908.
12. Pavlova I.N., Travkina O.S., Galiautdinova L.S. *Granulirovannyi tseolit tipa LSX, sintez i issledovanie v adsorbtsii H₂O, n-C₇H₁₆ i C₆H₆* [Granular zeolite of LSX type, synthesis and research in the adsorption of H₂O, n-C₇H₁₆ and C₆H₆]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2019, vol.26, no.1, pp.125-128.
13. Pavlova I.N., Garieva G.F., Travkina O.S., Kutepov B.I., Fomkin A.A., Shkolin A.V. *Sintez i issledovanie termicheskoi stabil'nosti NaK-, K-, Na- i Li-form tseolita LSX* [Synthesis and studies of thermal stability of NaK-, K-, Na-, and Li-forms of LSX zeolite]. *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov* [Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces], 2015, vol.51, no.5, pp.471-476.
14. ОСТ 38.01176-79. *Metody ispytaniy: Katalizatory krekinga sharikovye* [Test methods: Ball cracking catalysts]. Moscow, Standartinform Publ., 1979, 33 p.
15. Kel'tsev N.V. *Osnovy adsorbtsionnoi tekhniki* [Fundamentals of adsorption technology]. Moscow, Khimiya Publ., 1984, 592 p.

Н. К. Дуйшеналиев (асп.)¹, С. Р. Хасанова (д.фарм.н., проф.)²,
Н. В. Кудашкина (д.фарм.н., проф., зав. каф.)², А. Д. Мураталиева (к. фарм. н., доц., зав. каф.)¹,
Т. В. Булгаков (к.фарм.н., вед. спец.)³, Д. Р. Сулейманова (студ.)², П. А. Андресова (студ.)²

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИПОФИЛЬНОЙ ФРАКЦИИ ТРАВЫ *ARTEMISIA ANNUA L. (ROSACEAE)* МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

¹ Кыргызская государственная медицинская академия имени И.К. Ахунбаева,
кафедра фармакогнозии и химии лекарственных средств

720020, Кыргызская Республика, г. Бишкек, ул. И. Ахунбаева, 92; e-mail: akhunbaev@kgma.kg

² Башкирский государственный медицинский университет Минздрава России, кафедра фармакогнозии
с курсом ботаники и основ фитотерапии 450008, г. Уфа, ул. Ленина, 3; e-mail: svet-khasanova@yandex.ru

³ Национальная антидопинговая лаборатория (Институт)

Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

105005, г. Москва, Елизаветинский переулок, дом 10, стр. 1; e-mail: tricster@inbox.ru

N. K. Duishenaliev¹, S. R. Khasanova², N. V. Kudashkina², A. D. Muratalieva¹,
T. V. Bulgakov³, D. R. Suleymanova², P. A. Andresova²

STUDY OF THE LIPOPHILIC FRACTION OF THE HERB *ARTEMISIA ANNUA L. (ROSACEAE)* BY GAS CHROMATOGRAPHY WITH MASS SPECTROMETRIC DETECTION

¹ Kyrgyz State Medical Academy I.K. Akhhunbayev

92, I. Akhunbayeva Str., 720020, Bishkek, Kyrgyz Republic; e-mail: akhunbaev@kgma.kg

² Bashkir state medical University of the Ministry of health of the Russian Federation
3, Lenina Str., 450008, Ufa, Russia; e-mail: svet-khasanova@yandex.ru

³ National Anti-Doping Laboratory (Institute) of Lomonosov Moscow State University
house 10, building 1, Elizavetinskiy Pereulok Str., 105005, Moscow, Russia; e-mail: tricster@inbox.ru

Приводятся данные экспериментальных исследований химического состава липофильных веществ *Artemisia annua L.* методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Получено 48 сигналов веществ, из которых идентифицировано 19 соединений. Преобладающими соединениями являются артеаннуиновая кислота, артеаннуин B и 4-гидрокси-5-метокси-5-метилбензальдегид, концентрация которых более 7%. Основными сесквитерпеновыми лактонами *A. annua*, согласно полученным данным, являются: артемизин кетон, β -селинен, дигидроартемизиновая, артеаннуиновая, гидроксивалериановая кислоты, 4-эпикубедол, чьяпин B, дезоксиартемизинин, артеаннуин B, артемизин D.

Ключевые слова: *Artemisia annua*; артеаннуин B; артемизин; артемизиновая кислота; газовая хроматография; дигидроартемизиновая кислота; липофильная фракция; масс-спектрометрия; сесквитерпеновые лактоны; хемотип.

The article discusses experimental studies on the chemical composition of lipophilic substances *Artemisia annua L.* The studies were carried out using the method of gas chromatography with mass spectrometry. 48 signals of substances were received, of which 19 compounds were identified. The main compounds are arteanuic acid, arteannuin B and 4-hydroxy-5-methoxy-5-methylbenzaldehyde (about 7%). The main sesquiterpene lactones are *A. annua*, are artemisia ketone, β -selinene, dihydroartemisinic acid, arteanuic acid, hydroxyverenic acid, 4-epicubedol, chiapin B, deoxyartemisinin, arteannuin B, artemisin D.

Key words: *Artemisia annua*; arteannuin B; artemisic acid; artemisin; chemotype; dihydroartemisinic acid; gas chromatography; lipophilic fraction; mass spectrometry; sesquiterpene lactones.

Дата поступления 12.05.22

Одной из групп природных веществ, имеющих большое структурное разнообразие, являются сесквитерпеновые γ -лактоны. В течение последних десятилетий они являются объектами для огромного числа научных исследований, главным образом из-за того, что многие из них проявляют различные виды биологической активности и имеют низкую токсичность¹. В настоящий момент, сесквитерпеновые γ -лактоны одна из самых больших биогенетически однородных групп биологически активных вторичных метаболитов. В настоящее время известно около 6000 различных сесквитерпеновых структур. Большая часть данных соединений накапливается в основном в растениях семейства *Asteraceae*, которое по праву считается основным «хранилищем» структурного разнообразия сесквитерпеновых γ -лактонов. Представители сесквитерпеновых γ -лактонов широко применяются в медицине для лечения воспалительных заболеваний. В последние годы противораковые свойства различных сесквитерпеновых γ -лактонов привлекают большой интерес ученых и исследователей всего мира². С целью изучения механизмов противоопухолевого действия и возможности применения для химиопрофилактики сесквитерпеновых лактонов проводятся обширные фармакологические исследования, о чем свидетельствует большое число публикаций, посвященных данной теме^{3, 4}. Также структурное разнообразие данного класса соединений позволяет использовать их в качестве исходных объектов для изучения механизмов и стереохимии многих органических реакций, а также синтезировать на их основе большое число веществ с потенциальной биологической активностью.

Полынь однолетняя *Artemisia annua* L. – растение семейства *Asteraceae* имеет широкий ареал произрастания и встречается повсеместно. В последние годы ученые всего мира изучают как химический состав, так и фармакологические свойства этого растения^{5, 6}. Одной из причин этого является тот факт, что китайскими учеными из этого растения был выделен основной компонент эфирного масла – сесквитерпеновый лактон артемизинин, и впоследствии установлены его противомаларийные свойства. За это открытие они получили Нобелевскую премию по медицине в 2015 г.⁷. Также у данного вида полыни обнаружен целый ряд фармакологических свойств, обусловленные преимущественно сесквитерпеновыми лактонами^{8–14}.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования стала трава полыни однолетней *Artemisia annua* L. семейства *Asteraceae*. Трава *A. annua* представляла собой

верхнюю наземную часть (20–25 см) дикорастущего растения, заготовленного в Кыргызской Республике в период цветения растения в 2019 г. Идентификацию *A. annua* проводили по определителю видов¹⁵. Наземную часть *A. annua* высушивали воздушно-теневым способом. Пробы наземной части *A. annua* заливали петролевым эфиром в соотношении 1:10 и выдерживали 7 дней в защищенном от света месте при комнатной температуре. Затем полученные извлечения фильтровали и использовали для исследования методом хромато-масс-спектрометрии.

Исследование объектов проводили на газовом хроматографе Agilent Technologies модели 6890N с масс-селективным детектором фирмы Agilent Technologies модели 5973, при следующих условиях: колонка – кварцевая капиллярная DB-5MS (30 м × 0.25 мм, толщина пленки фазы – 0.25 мм); температура инжектора 280 °C; температура интерфейса детектора 280 °C; температурная программа анализа – нагрев от 60 °C (выдержка 3 мин) до 250 °C (выдержка 10 мин), скорость нагрева колонки 10 °C / мин; газ-носитель – гелий (марка 6.0 (99.95%)); объем пробы – 1 мкл с делением потока (1:30); режим работы детектора – ионизация электронным ударом (70 эВ), регистрация масс-спектров в диапазоне m/z 40–1050 а.е.м.; задержка детектирования на растворитель – 3 мин.

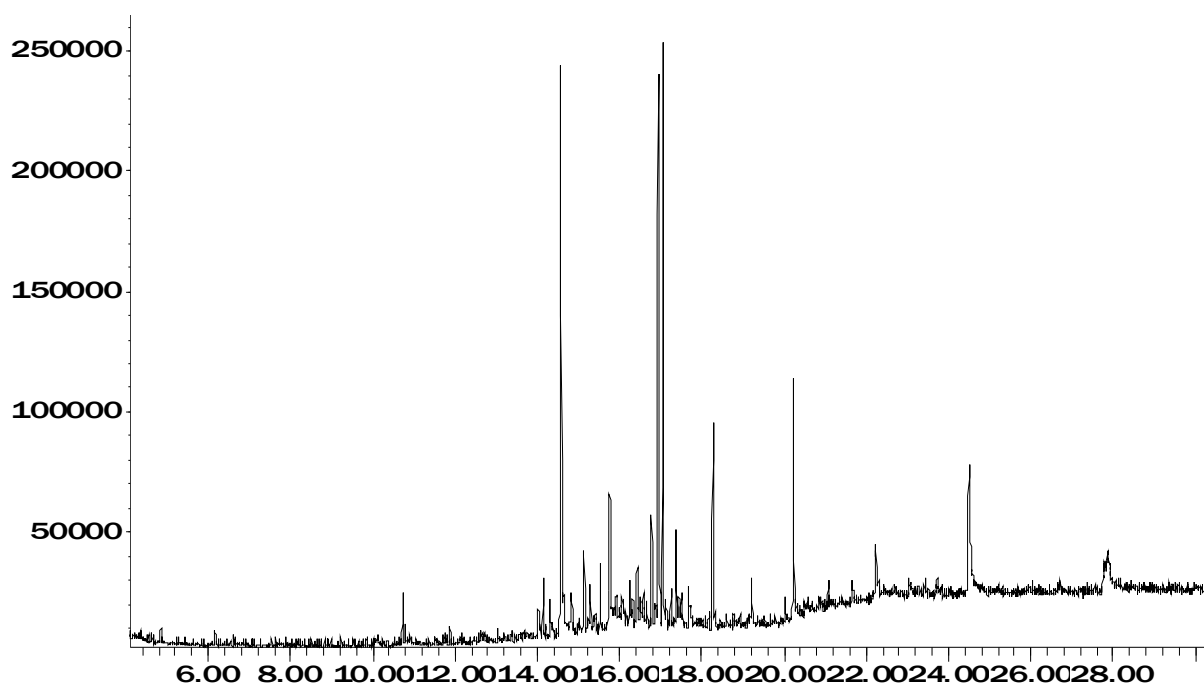
Полученные масс-спектры сравнивались с масс-спектрами из спектральной библиотеки NIST 14. Масс-спектры обрабатывались с использованием поискового модуля NIST MS Search 2.2 на основе указанных спектральных библиотек.

Результаты и обсуждение

В результате исследования пробы травы *A. annua* методом газовой хроматографии с масс-спектрометрией было обнаружено 48 сигналов веществ (рис. 1). Участок хроматограммы, на котором наблюдалось больше всего сигналов, был увеличен (рис. 2). Наибольшее количество соединений обнаружено в области со временами удерживания от 14 до 18 мин. По совпадению с библиотечными масс-спектрами идентифицировано 19 веществ (табл.).

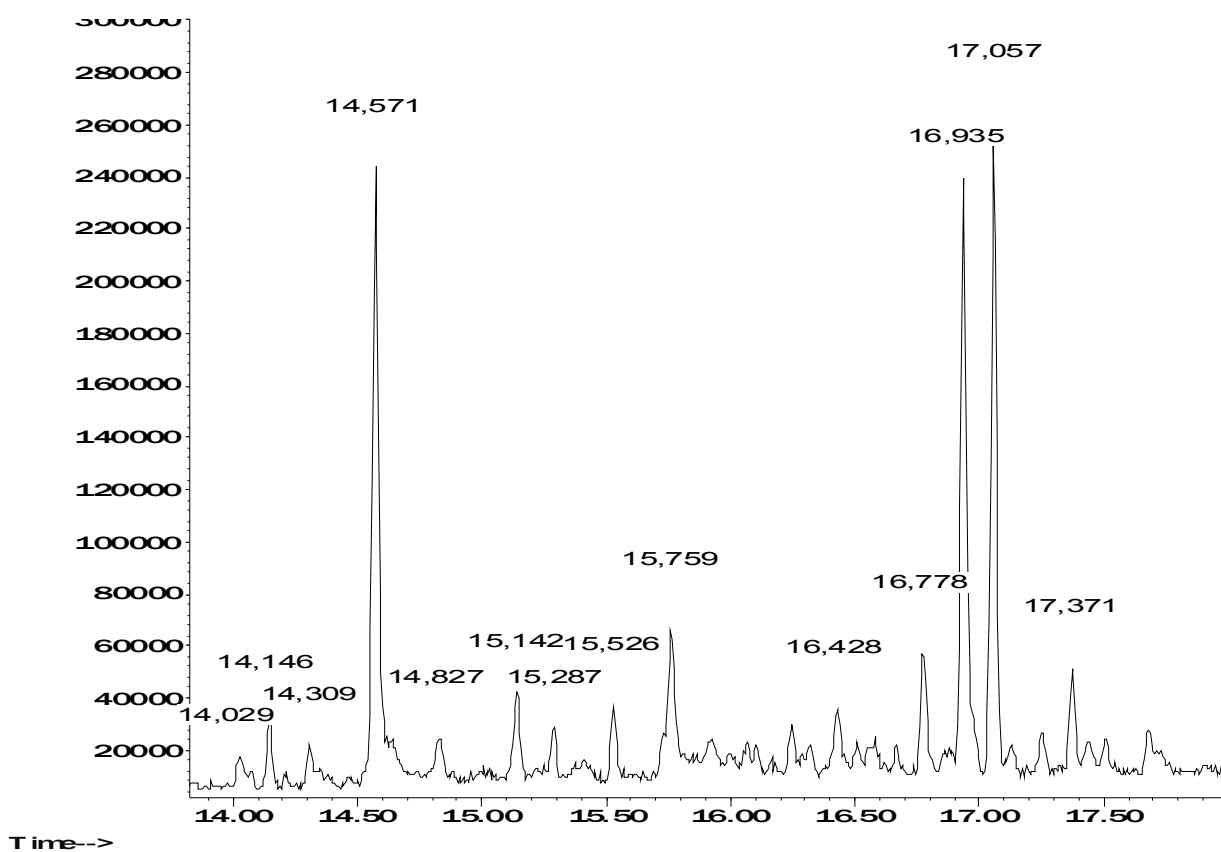
Преобладающими соединениями в извлечении травы *A. annua*, полученном с использованием петролевого эфира, являются артеануинная кислота, артеаннуин *B* и 4-гидрокси-5-метокси-5-метилбензальдегид, концентрация которых более 7% (рис. 2). Также достаточно высоким является содержание артемизина *D* (2.6%).

Рядом исследователей описаны два основных хемотипа *A. annua*: первый хемотип – с преоблада-



Time-->

Рис. 1. Хроматограмма пробы травы *A. aptia*



Time-->

Рис. 2. Хроматограмма пробы травы *A. aptia* в интервале от 14 до 18 мин.

Идентифицированные вещества травы *A. annua*

№	Время удерживания	Концентрация вещества в пробе, %	Наименование вещества
1	3.268	0.02%	Артемизиа кетон
2	4.220	0.02%	Камфора
3	10.734	0.5%	β -селинен
4	14.029	0.3%	4-Камфенилбутан-2-он
5	14.146	0.8%	Скопарон
6	14.309	0.5%	Дигидроартемизиновая кислота
7	14.571	7.8%	Артеануинная кислота
8	15.142	1.0%	Гидроксивалериановая кислота
9	15.287	0.5%	7,9-ди- <i>трет</i> -бутил-1-оксапино(4,5)-дека-6,9-диен-2,8-дион
10	15.526	0.8%	4-Эпикубедол
11	15.759	1.8%	Пальмитиновая кислота
12	16.428	0.5%	Чьяпин В
13	16.778	1.3%	Дезоксиартемизинин
14	16.935	7.5%	Артеаннуин В
15	17.057	7.9%	4-гидрокси-5-метокси-5-метилбензальдегид
16	17.371	1.2%	Метилстеарат
17	18.268	2.6%	Артемизин D
18	20.026	3.2%	Пентадеканаль
19	24.492	1.8%	1-Тетракозанол

нием дигидроартемизиновой кислоты и артемизина и второй хемотип – с преобладанием артемизиновой кислоты и артеаннуина В и низким содержанием артемизина ¹⁶. Следовательно, исследуемый тип *A. annua*, произрастающий и заготовленный в Кыргызской Республике, относится ко второму хемотипу. Согласно данным исследования, основными компонентами липофильной фракции травы *A. annua* в основном являются сесквитерпеновые лактоны – артемизиа кетон, β -селинен, дигидроартемизиновая кислота, артеануинная кислота, гидроксивалериановая кислота, 4-эпикубедол, чьяпин В, дезоксиартемизинин, артеаннуин В, артемизин D. Суммарно их содержание составило более 22%.

Также в траве *A. annua* обнаружен впервые найденный в другом виде полыни – *Artemisia scoparia* – оксикумарин скопарон, у которого было обнаружено и изучено иммуносупрессивное и ва-

зодилатирующее действие ^{17, 18}. Обнаруженный в траве *A. annua* лактон 7,9-ди-*трет*-бутил-1-оксапино[4,5]дека-6,9-диен-2,8-дион представляет интерес в связи с тем, что он ранее был обнаружен в некоторых морских водорослях, обладающих противоопухолевой и противовирусной активностью ¹⁹.

Таким образом, в результате изучения химического состава липофильной фракции, полученной из наземной части *A. Annua*, и идентификации основных ее компонентов, относящихся, в основном, к группе сесквитерпеновых лактонов, установлено, что исследуемый вид принадлежит к хемотипу с преобладанием артемизиновой кислоты и артеаннуина В и низким содержанием артемизина. Липофильная фракция может быть использована для выделения данных соединений и стать основой для получения эффективного лекарственного препарата.

Литература

1. Fraga B. M. Natural sesquiterpenoids // Nat. Prod. Rep. – 2005. – №22. – Pp.465-486.
2. Коновалов Д.А., Шевчук О.М., Логвиненко Л.А., Хамилоннов А.А. Биологически активные соединения полыни однолетней. Сесквитерпеновые лактоны // Фармация и фармакология. – 2016. – Т.4, №5. – С.4-35.
3. Gopal Y. N. V., Arora T. S., Van Dyke M. W Parthenolide Specifically Depletes Histone Deacetylase 1 Protein and Induces Cell Death through Ataxia Telangiectasia Mutated // Chem. Biol. – 2007. – V.14(7). – Pp.813-823.
4. Kang S. N., Kim S. W, Chung S. H. et al. Enhancement of 1 α ,25-dihydroxyvitamin D₃-induced differentiation of human leukaemia HL⁶⁰ cells into monocytes by parthenolide via inhibition of NF-kappa B activity // Br. J. Pharmacol. – 2002. – V.135(5). – Pp.1235-1244.
5. Шпретер А. И., Рыбалко К. С., Коновалова О. А. и др. Содержание артемизинина в *Artemisia annua* // Растительные ресурсы. – 1988. – Т.24, Вып.1. – С.66-72.

References

1. Fraga B. M. [Natural sesquiterpenoids]. Nat. Prod. Rep., 2005, no.22, pp.465-486.
2. Konovalov D.A., Shevchuk O.M., Logvinenko L.A., Khamilonov A.A. *Biologicheski aktivnyye soyedineniya polyni odnoletney. Seskviterpenovyye laktony* [Biologically active compounds of wormwood annual. Sesquiterpene lactones]. *Farmatsiya i farmakologiya* [Pharmacy and Pharmacology], 2016, vol.4, no.5, pp.4-35.
3. Gopal Y.N.V., Arora T.S., Van Dyke M.W. [Parthenolide Specifically Depletes Histone Deacetylase 1 Protein and Induces Cell Death through Ataxia Telangiectasia Mutated]. *Chem. Biol.*, 2007, vol.14(7), pp.813-823.
4. Kang S.N., Kim S.W, Chung S.H. et al. [Enhancement of 1 α ,25-dihydroxyvitamin D₃-induced differentiation of human leukaemia HL⁶⁰ cells into monocytes by parthenolide via inhibition of NF-kappa B activity]. *Br.J. Pharmacol.*, 2002, vol.135(5), pp.1235-1244.

6. Haynes R., Vonwiller K. Progress in the research of artemisinin and its analogues as antimalarials // *Tranc. R. Soc. Trop. Med. Hyg.* – 1994. – V.88 (1). – Pp.23-26.
7. <https://www.nobelprize.org/prizes/medicine/2015/tu/facts>.
8. Alesaeidi S., Miraj S. A Systematic Review of Antimalarial Properties, Immunosuppressive Properties, Anti-inflammatory Properties, and Anti-cancer Properties of *Artemisia annua* // *Electron. Physician.* – 2016. – №8(10). – Pp.3150-3155.
9. Baek H.K., Shim H., Lim H., Shim M., Kim C.K., Park S.K., Lee Y.S., Song K.D., Kim S.J., Yi S.S. Anti-adipogenic effect of *Artemisia annua* in diet-induced-obesity mice model // *J. Vet. Sci.* – 2015. – №16(4). – Pp.389-396.
10. Breuer E., Efferth T. Treatment of Iron-Loaded Veterinary Sarcoma by *Artemisia annua* // *Nat. Prod. Bioprospect.* – 2014. – №4(2). – Pp.113-118.
11. Cala A.C., Ferreira J.F., Chagas A.C., Gonzalez J.M., Rodrigues R.A., Foglio M.A., Oliveira M.C., Sousa I.M., Magalhaes P.M., Barioni Junior W. Anthelmintic activity of *Artemisia annua* L. extracts in vitro and the effect of an aqueous extract and artemisinin in sheep naturally infected with gastrointestinal nematodes // *Parasitol. Res.* – 2014. – №113(6). – Pp.2345-2353.
12. Chougouo R.D., Nguekeu Y.M., Dzoyem J.P., Awoufack M.D., Kouamouo J., Tane P., McGaw L.J., Eloff J.N. Anti-inflammatory and acetylcholinesterase activity of extract, fractions and five compounds isolated from the leaves and twigs of *Artemisia annua* growing in Cameroon // *Springerplus.* – 2016. – №5(1). – Pp.15-25.
13. De Donno A., Grassi T., Idolo A., Guido M., Papadia P., Caccioppola A., Villanova L., Merendino A., Bagordo F., Fanizzi F.P. First time comparison of the in vitro antimalarial activity of *Artemisia annua* herbal tea and artemisinin // *Trans. R. Soc. Trop. Med. Hyg.* – 2012. – №106(11). – Pp.696-700.
14. Efferth T., Romero M.R., Wolf D.G., Stamminger T., Marin J.J., Marschall M. The antiviral activities of artemisinin and artesunate // *Clin. Infect. Dis.* – 2008. – №47(6). – Pp.804-811.
15. Определитель растений Средней Азии. Критический конспект флоры / Под ред. Т.А. Адыловой и Т.И. Цукерваник. Т.10. – Ташкент: Изд-во «Фан», 1993. – 692 с.
16. Wallaart T.E., Pras N., Beekman A.C., Quax W.J. Seasonal variation of artemisinin and its biosynthetic precursors in plants of *Artemisia annua* of different geographical origin; proof for the existence of chemotypes // *Planta Med.* – 2000. – V.66. – Pp. 57-62.
17. Huei-Chen Huang, Shu-Hsun Chu, Pei-Dawn Lee Chao PD. Vasorelaxants from Chinese herbs, emodin and scoparone, possess immunosuppressive properties // *European Journal of Pharmacology.* – 1991. – №198 (2-3). – Pp.211-213.
18. Huang Huei-Chen, Lee Chai-Rong, Weng Yu-I, Lee Ming-Chih, Lee Yuan-Teh. Vasodilator effect of scoparone (6,7-dimethoxycoumarin) from a Chinese herb // *European Journal of Pharmacology.* – 1992. – №218(1). – Pp.123-128.
19. Tatipamula, V. B.; Killari, K. N.; Prasad, K.; Rao, G. S. N. K.; Talluri, M. R.; Vantaku, S.; Bilakanti, D.; Srilakshmi, N., Cytotoxicity Studies of the Chemical Constituents from Marine Algae *Chara baltica* // *Indian J Pharm Sci.* – 2019. – №81(5). – Pp.815-823.
5. Shreter A. I., Rybalko K. S., Konovalova O. A. et al. *Soderzhaniye artemizinin v Artemisia annua* [Artemisinin content in *Artemisia annua*]. *Rastitel'nyye resursy* [Plant Resources], 1988, vol.24, is.1, pp.66-72.
6. Haynes R., Vonwiller K. [Progress in the research of artemisinin and its analogues as antimalarials]. *Tranc. R. Soc. Trop. Med. Hyg.*, 1994, vol.88(1), pp.23-26.
7. <https://www.nobelprize.org/prizes/medicine/2015/tu/facts>.
8. Alesaeidi S., Miraj S. [A Systematic Review of Antimalarial Properties, Immunosuppressive Properties, Anti-inflammatory Properties, and Anti-cancer Properties of *Artemisia annua*]. *Electron. Physician*, 2016, no.8(10), pp.3150-3155.
9. Baek H.K., Shim H., Lim H., Shim M., Kim C.K., Park S.K., Lee Y.S., Song K.D., Kim S.J., Yi S.S. [Anti-adipogenic effect of *Artemisia annua* in diet-induced-obesity mice model]. *J. Vet. Sci.*, 2015, no.16(4), pp.389-396.
10. Breuer E., Efferth T. [Treatment of Iron-Loaded Veterinary Sarcoma by *Artemisia annua*]. *Nat. Prod. Bioprospect.*, 2014, no.4(2), pp.113-118.
11. Cala A.C., Ferreira J.F., Chagas A.C., Gonzalez J.M., Rodrigues R.A., Foglio M.A., Oliveira M.C., Sousa I.M., Magalhaes P.M., Barioni Junior W. [Anthelmintic activity of *Artemisia annua* L. extracts in vitro and the effect of an aqueous extract and artemisinin in sheep naturally infected with gastrointestinal nematodes]. *Parasitol. Res.*, 2014, no.113(6), pp.2345-2353.
12. Chougouo R.D., Nguekeu Y.M., Dzoyem J.P., Awoufack M.D., Kouamouo J., Tane P., McGaw L.J., Eloff J.N. [Anti-inflammatory and acetylcholinesterase activity of extract, fractions and five compounds isolated from the leaves and twigs of *Artemisia annua* growing in Cameroon]. *Springerplus*, 2016, no.5(1), pp.15-25.
13. De Donno A., Grassi T., Idolo A., Guido M., Papadia P., Caccioppola A., Villanova L., Merendino A., Bagordo F., Fanizzi F.P. [First time comparison of the in vitro antimalarial activity of *Artemisia annua* herbal tea and artemisinin]. *Trans. R. Soc. Trop. Med. Hyg.*, 2012, no.106(11), pp.696-700.
14. Efferth T., Romero M.R., Wolf D.G., Stamminger T., Marin J.J., Marschall M. [The antiviral activities of artemisinin and artesunate]. *Clin. Infect. Dis.*, 2008, no.47(6), pp.804-811.
15. *Opredelitel' rasteniy Sredney Azii. Kriticheskiy konspekt flory* [Key to plants of Central Asia. Critical abstract of flora]. Ed. T.A. Adylova and T.I. Tsukervanik. Vol.10. Tashkent, Fan Publ, 1993, 692 p.
16. Wallaart T.E., Pras N., Beekman A.C., Quax W.J. [Seasonal variation of artemisinin and its biosynthetic precursors in plants of *Artemisia annua* of different geographical origin; proof for the existence of chemotypes]. *Planta Med.*, 2000, vol.66, pp.57-62.
17. Huei-Chen Huang, Shu-Hsun Chu, Pei-Dawn Lee Chao PD. [Vasorelaxants from Chinese herbs, emodin and scoparone, possess immunosuppressive properties]. *European Journal of Pharmacology*, 1991, no.198(2-3), pp.211-213.
18. Huang Huei-Chen, Lee Chai-Rong, Weng Yu-I, Lee Ming-Chih, Lee Yuan-Teh. [Vasodilator effect of scoparone (6,7-dimethoxycoumarin) from a Chinese herb]. *European Journal of Pharmacology*, 1992, no.218(1), pp.123-128.
19. Tatipamula V.B., Killari K.N., Prasad K., Rao G.S.N. K., Talluri M.R., Vantaku S., Bilakanti D., Srilakshmi N. [Cytotoxicity Studies of the Chemical Constituents from Marine Algae *Chara baltica*]. *Indian J Pharm Sci.*, 2019, no.81(5), pp.815-823.

И. А. Джафаров (к.х.н., доц.)

ОСНОВАНИЯ МАННИХА В КАЧЕСТВЕ ПРИСАДОК ДЛЯ ТОПЛИВ И МАСЕЛ

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

I. A. Jafarov

MANNICH BASES AS ADDITIVES FOR FUELS AND OILS

Azerbaijan State Pedagogical University
68, U. Hajibeyli Str., Baku, AZ100, Azerbaijan Republic; e-mail: office@adpu.com

Представлены успехи в области синтеза и применения оснований Манниха в качестве различных функциональных присадок для топлив и масел. Показано назначение и классификация присадок, перспективы их применения в нефтяной промышленности. Рассмотрены основания Манниха в качестве ключевых соединений для получения многофункциональных присадок, показаны основные их представители. Описаны основные критерии для выбора тех или иных присадок и показано преимущество одних видов присадок над другими. Отмечено, что в настоящее время все промышленные моторные масла содержат около 20% присадок.

Ключевые слова: антиоксиданты; депрессанты; загустители; основания Манниха; присадки; реакция аминометилирования; трехкомпонентная реакция; фрикционные присадки.

Присадки – это вещества, добавляемые в малых количествах к топливам и смазочным материалам для повышения их эксплуатационных характеристик. Содержание присадок в жидких топливах и смазочных материалах обычно не превышает сотых или десятых долей по массе. Они используются для улучшения качества топлив и смазочных материалов в тех случаях, когда не представляется возможным по технологическим или экономическим показателям достичь требуемого уровня их качества. При современном уровне развития индустрии использование масла без присадок практически невозможно, т.е. невозможно создание масел, которые обеспечили бы эффективную защиту двигателя и одновременно не разрушались/старели в течение длительного времени. Все современные моторные масла содержат 20% и более присадок.

The presented work shows the results of research in the field of synthesis and application of Mannich bases as various functional additives for fuels and oils. The purpose and classification of additives, the prospects for their use in the oil industry are shown. Mannich bases are considered as key compounds for obtaining multifunctional additives, and their main representatives are shown. The main criteria for the selection of certain additives are described and the advantage of some types of additives over others is shown. It is noted that at present all industrial motor oils contain about 20% additives.

Key words: additives; aminomethylation reaction; antioxidants; depressants; frictional additives; Mannich bases; thickeners; three-component reaction.

Подбор присадки осуществляется для конкретной марки топлива или смазочного материала с учетом особенностей его применения и экологических свойств исходных и отработанных продуктов. Основные принципы подбора и применения присадок или пакета присадок к топливам и смазочным материалам: присадки должны использоваться в оптимальной концентрации (максимальная эффективность при минимальном увеличении стоимости конечного продукта после внесения присадки), при минимальных изменениях (ухудшениях) какого-либо показателя качества товарного продукта; присадка или продукты ее превращения не должны отрицательно влиять на работу элементов топливно-масляной системы: фильтры, насосы, теплообменники, форсунки, уплотнения, КИП; присадки должны производиться серийно в промышленном масштабе и не быть дефицитными; присадки должны быть совместимы друг с другом (желателен синергизм их действия в товарном продукте и в присадочном

Дата поступления 12.03.22

пакете); при введении присадок в товарный продукт должен существовать надежный метод контроля концентрации.

Одним из важных продуктов для применения в качестве присадок являются основания Манниха, образующиеся в результате реакции аминотетраметилрования. Эти соединения весьма востребованы для использования в качестве различных присадок. В настоящей работе показаны результаты исследований в области применения оснований Манниха в качестве присадок к топливам и маслам.

Так, в работе ¹ показано, что аддукты оснований Манниха, модифицированные поли(C_1-C_4 лактоном), получают реакцией C_1-C_4 лактона, амина, альдегида и гидрокарбилзамещенного гидроксиароматического соединения, например полиизобутирилфенола, который, в свою очередь, предпочтительно получают реакцией полимера моноолефина C_1-C_6 , (предпочтительно полиизобутилена), имеющего молекулярную массу от 700 до 10 000, с гидроксиароматическим соединением. Полученные аддукты полезны сами по себе в качестве растворимых в масле диспергирующих добавок. Они также используются в составах топлива и смазочных масел, а также в концентратах и пакетах присадок.

В работе ² некоторые основания Манниха (ОМ) были приготовлены с использованием различных полиэтиленполиаминов. Фосфосульфированные ОМ также получали реакцией приготовленных ОМ с P_2S_5 . Строение полученных соединений подтверждено данными инфракрасной спектроскопии и определения молекулярных масс. Исследована эффективность приготовленных добавок в качестве антиоксидантов и детергентов/диспергаторов. Было обнаружено, что эффективность возрастает с увеличением количества NH -групп в используемом амине. Лучшая добавка в качестве антиоксиданта и детергента/диспергатора была получена при использовании триэтилтетрамина (схема 1).

Описаны новые высокоэффективные детергенты для углеводородного топлива, которые уменьшают отложения в двигателях внутреннего сгорания с искровым зажиганием и воспламенением от сжатия. Они представляют собой продукты реакции конденсации Манниха, полученные в результате взаимодействия полиамина, имеющего стерически затрудненную первичную аминогруппу, гидроксиароматического соединения, замещенного гидрокарбиллом, и альдегида. Эти детергенты могут быть диспергированы в жидком

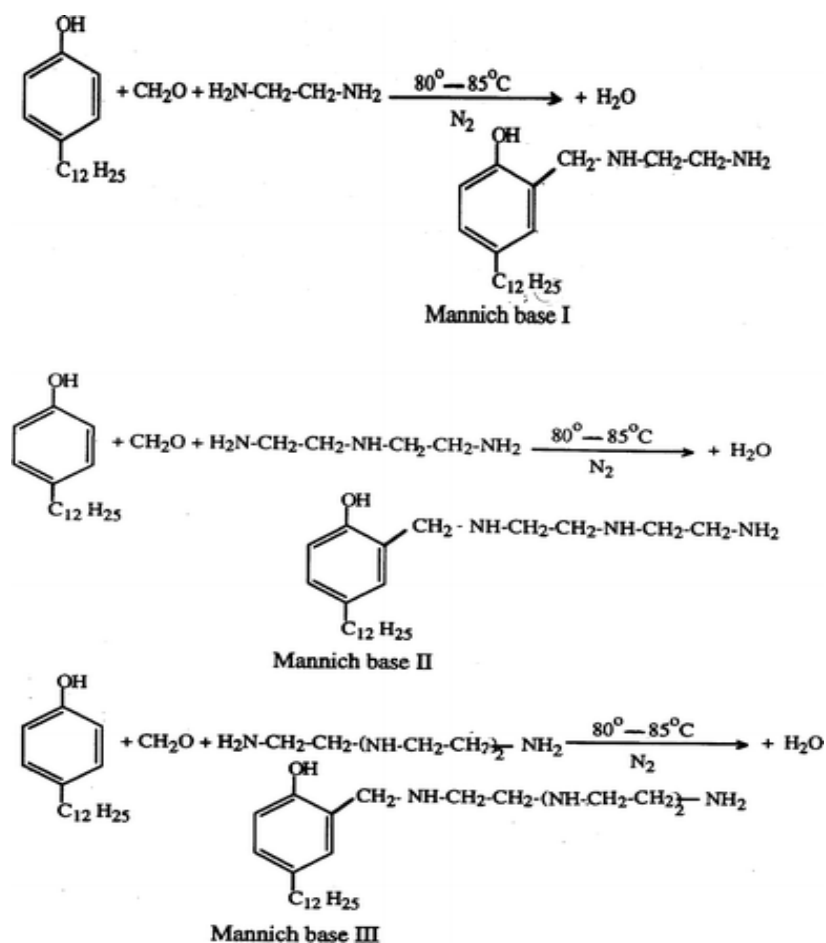


Схема 1. Синтез полифункциональной присадки на основе триэтилтетрамина

носителе для получения концентрата топливной присадки для углеводородного моторного топлива, который эффективно контролирует образование отложений в двигателе во впускных клапанах, а также в других областях двигателя, таких как топливные форсунки и камеры сгорания^{3,4}. На схеме 2 представлено строение синтезированных ОМ.

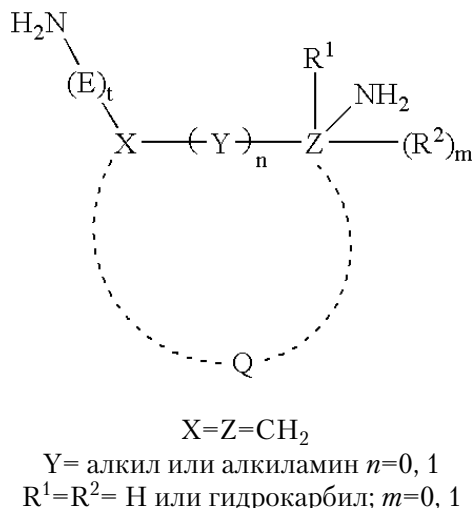


Схема 2. Химическое строение синтезированных ОМ

В работе⁵ представлены маслорастворимые присадки к смазочным маслам, включающие конденсаты основания Манниха алкилзамещенного гидроксиароматического соединения с формальдегидом и амином, где алкильный фрагмент ароматических соединений получен по меньшей мере из одного сополимера этилена- α -олефина. Среднечисленная молекулярная масса от 300 до 10 000, при этом по меньшей мере около 30% цепей полимера содержат концевую этенилиденую ненасыщенность. Показано, что конденсаты ОМ по настоящему изобретению можно использовать в качестве диспергаторов.

Отмечается⁶, что увеличение процентного содержания этанола в топливе приводит к значительным изменениям полярности и растворимости, что затрудняет растворение обычных присадок для контроля отложений бензина (DCA) в топливе на основе этанола, что приводит к образованию отложений на элементах двигателя. Критические области образования отложений в двигателе составляют впускные клапаны, камеры сгорания и топливные форсунки. Как следствие, рабочие параметры двигателя в значительной степени нарушаются из-за общего воздействия отложений. Для предотвращения вышеперечисленных явлений при работе двигателей, работающих на этанолсодержащих смесях, необходимо использовать специально подготовленные DCA. В статье⁶ кратко

представлен процесс разработки DCA, предназначенных для топлива с высоким содержанием этанола. Каждый из приготовленных составов DCA содержал вещество, обладающее моющими эмульгирующими свойствами (DEM), масло-носитель и растворитель. Состав и соотношение компонентов, используемых в DCA, проверяются путем тестирования их эффективности при образовании отложений в двигателе. Использовались моторная станция и методика испытаний, разработанная для этой цели. В поисках решений, альтернативных обычным поверхностно-активным веществам на основе полиизобутиленаминов (PIBA) и полиэфираминов (PEA), которые обладают хорошей растворимостью в углеводородах, но не в этаноле, были синтезированы вещества со структурой бензоксазина и основание Манниха (схема 3). Их химическая структура подтверждена методом ЯМР. Были разработаны DCA и подтверждена эффективность их действия. Кроме того, внимание было обращено на уровень дозировки DEM и масла-носителя в DCA. Наконец, в проведенных исследованиях было подтверждено, что DCA, используемые для улучшения обычных углеводородных бензинов для двигателей, недостаточно эффективны при использовании в топливе E85. В последнем случае следует использовать DCA, которые были специально разработаны для таких топлив, поскольку они имеют другую химическую структуру и растворимы в смеси этанол-бензин при любом соотношении обоих компонентов.

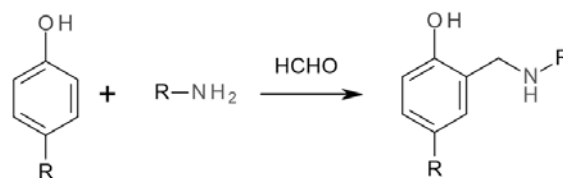


Схема 3. Синтез основания Манниха на основе алкилфенолов

В работе⁷ органические комплексы молибдена получены взаимодействием основания Манниха с источником молибдена. Комплексы могут быть полезны в композициях смазочных масел в качестве по меньшей мере одного антиоксиданта, добавки для контроля отложений и модификатора трения. Органические комплексы молибдена могут иметь пониженную тенденцию к окрашиванию готовых масел.

Алкилфенольные основания Манниха (N-(4-метилфенил)-N,N-бис-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензил)амин, N,N-добензил-N-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензил)амин и трис-(3,5-

ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзил)амин, которые являются перспективными антиоксидантами для горюче-смазочных материалов, были синтезированы конденсацией 2,6-ди-*трет*-бутилфенола с формальдегидом и аминами (*n*-толуидином, дибензиламином и аммиаком)⁸. Основания Манниха также были синтезированы конденсацией алкилфенолов с диэтилентриамином. Индукционные периоды окисления ГСМ на примере вазелинового масла при температуре 200 °С определяли методом поглощения кислорода для полученных ОМ и стабильных нитроксильных радикалов (в частности, 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксил и ди-(2,2,6,6-тетраметил-1-оксил-4-пиперидил) изофталат). Установлено, что в случае ингибированного окисления углеводов ГСМ даже при высоких температурах (~200 °С) также наблюдается синергетический эффект стабильных нитроксильных радикалов с азотсодержащими соединениями, в том числе с алкилфенольными ОМ, которые имеют группы -NH или β-SH по отношению к азоту. Таким образом, полученные результаты подтверждают перспективность использования алкилфенольных ОМ в качестве ингибиторов высокотемпературного окисления горюче-смазочных материалов (моторных топлив и масел).

Патент⁹ относится к присадкам к смазочным материалам и жидким топливам на основе аддуктов Манниха и к их композициям с такими смазочными материалами и топливами. Большое количество усилий было направлено на получение смазочного материала, который позволит современным автомобильным двигателям работать с высоким уровнем эффективности в течение длительного периода времени. Трудность возникает из-за того, что смазочные масла имеют тенденцию к ухудшению в условиях эксплуатации с сопутствующим образованием шлама, лака и смолистых материалов, которые прилипают к деталям двигателя, тем самым снижая эффективность работы двигателя. Чтобы противодействовать образованию этих отложений, были разработаны определенные химические добавки, которые при добавлении к смазочным маслам обладают способностью удерживать образующие отложения во взвешенном состоянии в масле, так что двигатель остается чистым и находится в эффективном рабочем состоянии в течение длительного времени. Эти добавленные агенты известны в данной области как детергенты или диспергаторы.

Описаны композиции ОМ, включающие продукты реакции аминного компонента, где R=H или CH₂CH₂CH₂NH₂; R₁ представляет собой H, CH₂CH₂CH₂NH₂, C₁-C₂₁ алкил или C₂-C₂₁ алке-

нил; *n* = 2; и *m* = 1 или 2, с алкилзамещенным гидроксиароматическим соединением и альдегидом¹⁰. Базовые композиции Манниха применимы для топливных присадок и других изделий. Также описаны присадки к топливу, топливные композиции и способы уменьшения образования отложений в топливной системе. Химическое строение полученных оснований Манниха представлено на схеме 4.

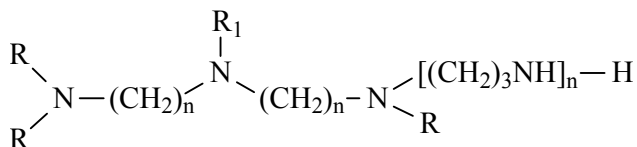


Схема 4. Химическое строение синтезированных ОМ

В работе¹¹ ОМ получали с использованием пентандиамина, пара-октилфенола и формальдегида в среде газообразного азота. Для подтверждения структуры продукта использовали ИК-Фурье спектроскопию. Поведение основы в качестве антиоксиданта для смазочного масла исследовали по изменению вязкости, кислотного числа и плотности по сравнению с образцом смазочного масла, не содержащим присадок. 2% продукта добавляли к образцу сырого смазочного масла типа SAE 50, полученному с нефтеперерабатывающего завода Аль-Дора. Полученный состав хранился в условиях повышенного окисления при 393 К, при наличии 0.1% пероксида бензоила в качестве свободно-радикального инициатора процесса окисления, окисленные образцы отбирали с периодами от 4 до 24 ч. Результаты показали, что в процессе окисления значения кислотного числа увеличиваются, и наблюдалось снижение значений плотности и вязкости для образцов без рецептуры по сравнению с образцами, содержащими процент основания Манниха, в которых сохранялись исследуемые параметры без изменения их исходных значений. Проведено сравнение поведения приготовленной основы с традиционными универсальными антиоксидантами. Результаты показали увеличение периодов индукции для основания Манниха во время операции окисления по сравнению с показанными для традиционных типов, что подтверждает их высокие характеристики.

Целью работы¹² было изучение трибологических характеристик двух беззольных и не содержащих фосфора ОМ – производных 2-меркаптобензотиазола в качестве присадок к смазочным маслам в базовых маслах HVIW, H150. Для этого авторами были синтезированы два производных 2-меркаптобензотиазола; их трибологические характеристики оценивались с помощью четырехшариковой машины, а изношенная поверхность

анализировалась с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Показано, что эти два компаунда обладают хорошими противозносными свойствами и отличной грузоподъемностью. Согласно результатам XPS, добавка прореагировала с металлом на противоположной поверхности и образовала серосодержащую неорганическую пленку, состоящую из FeS, FeS₂ и FeSO₄, и полимерную пленку сложной N-содержащей смолы.

Композиция присадок при использовании в топливе в двигателе внутреннего сгорания с искровым зажиганием контролирует образование шлама и лака на поршнях. При использовании в двигателе внутреннего сгорания с прямым впрыском и искровым зажиганием выбросы твердых частиц и образование отложений на впускных клапанах также могут контролироваться. При использовании в двигателе внутреннего сгорания с искровым зажиганием и впрыском топлива отложения на клапане впрыска топлива могут быть уменьшены. В состав предложенной в работе ¹³ добавки входят полиалкиленамин и гидроксисарматическое соединение, замещенное гидрокарбилем.

В работе ¹⁴ описана маслорастворимая присадка к смазочному маслу, полезная в качестве диспергатора, содержащая конденсаты ОМ алкил- (углеводородного или полимерного) замещенного гидроксисарматического соединения с альдегидом и тяжелым полиамином. Тяжелый полиамин представляет собой смесь полиалкиленполиаминов, содержащую небольшие количества олигомеров низшего полиамина, таких как тетраэтиленпентамин и пентагексамин, но в основном олигомеры с 7 или более атомами азота, два или более первичными аминами на молекулу и более обширным разветвлением, чем обычные смеси полиаминов.

Отмечается ¹⁵, что присадки к смазочным маслам необходимы для всех типов смазочных масел; они добавляются либо для придания маслам новых свойств, таких как моющая способность и устойчивость к окислению, либо для улучшения таких свойств, как температура застывания и индекс вязкости. Они добавляются в различных пропорциях для удовлетворения требований к производительности. Эта работа посвящена изучению добавок типа детергент/диспергатор на основе синтезированного полиизобутиленантарного ангидрида и его аминированных производных с различными типами полиэтиленполиаминов, такими как этилендиамин, диэтилентриамин, триэтилентетрамин и тетраэтиленпентамин. Различные типы полиизобутиленсукцинимидов реагировали с додецилфенолом и формальдегидом с

получением различных типов оснований Манниша. Исследована эффективность полученных соединений в качестве антиоксидантов и детергентов/диспергаторов. Было обнаружено, что полученное ОМ является лучшей антиоксидантной добавкой для смазочного масла, и все полученные соединения обладают превосходной диспергирующей способностью.

Беззольные диспергаторы на основе ОМ были синтезированы в следующие две стадии: реакция высокоактивного полиизобутилена (ПИБ) с фенолом в присутствии катализатора на основе кислоты Льюиса с образованием алкилфенолов, затем реакция алкилфенолов с формальдегидом и полиалкенполиаминами с получением оснований Манниха. Пакет моющего средства для бензина, содержащий синтезированное ОМ, может снизить выбросы СО на 20.4% и выбросы СН₄ на 31.5% соответственно в стендовых испытаниях бензинового двигателя и значительно улучшить загрязнение топливной форсунки электронного порта при имитационном испытании топливной форсунки PFI. Многофункциональные присадки к дизельному топливу, содержащие модифицированное ОМ, могут использоваться в качестве стабилизаторов дизельного топлива, смазывающих присадок, а также присадок для подавления дыма ¹⁶.

Путем проведения реакций конденсации алкилфенолов и метилен-бис-алкилфенолов с аминами, алканолaminaми и формальдегидом в присутствии борной кислотой и нейтрализации полученного продукта гидроксидом кальция были синтезированы новые бор-азотсодержащие алкилфенолятные добавки. (АКИ-114Б, АКИ-212Б, АКИ-115Б, АКИ-210Б, АКИ-214Б, АКИ-219Б) (схема 5) ^{17,18}. Строение полученных эфиров бора (производных фенолята) изучено методом ИК-спектроскопии. Одновременно с изучением функциональных свойств синтезированных присадок к моторным маслам было установлено, что их моющие, водные, коррозионные, окислительные и износостойкие свойства значительно превосходят аналогичные свойства их одиночных азотсодержащих и промышленных аналогов. На основе новых бор-азотсодержащих модификаций АКЛ-210Б и АКИ-115Б были приготовлены и испытаны различные композиции моторных масел, такие как М-8Б, М-10Г2 и др. Наблюдается высокая синергетическая эффективность при взаимодействии синтезированных добавок с другими (сульфонатами, дитиофосфатами), в частности, в улучшении трибологических свойств и увеличении периода индукции окисления.

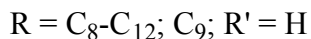
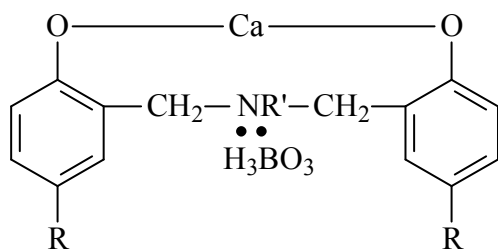


Схема 5. Комплексы ОМ с борной кислотой

В работе ¹⁹ показано применение ОМ в качестве антиоксидантов для реактивных топлив.

Предложен способ получения новых ОМ из *пара*-нонилфенола или *пара*-додецилфенола для использования в качестве добавки в жидком углеводородном топливе для удаления и защиты от отложений на поверхностях карбюратора и системах впускных клапанов в системе двигателя с бензиновым двигателем, включающий: реакцию паразамещенных выбранных фенолов при температуре в диапазоне 70–175 °С в течение 6–12 ч в присутствии органического растворителя, отгонка указанного растворителя и непрореагировавшего амина, охлаждение и фильтрация продукта реакции с получением основания Манниха ²⁰.

Синтезировано и охарактеризовано новое борированное ОМ, содержащее добавку бензотриазольной группы ²¹. Его трибологические свойства в качестве добавки к рапсовому маслу оцениваются и сравниваются с диалкилдитиофосфатом цинка (ZDDP). Результаты показывают,

что ОМ имеет высокое значение РВ, но плохую противоспекающую способность. Противоизносные свойства ОМ не так хороши, как у ZDDP; тем не менее, он демонстрирует отличные свойства снижения трения и, как ожидается, станет комплексным модификатором трения. Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показывают, что ОМ может формировать адсорбционный слой из фракционированных органических боратов или осажденного В₂О₃, органических соединений азота в процессе трения.

Основания Манниха (ингибиторы кислотной коррозии) были синтезированы с бензальдегидом, 2-аминотиазолом, ацетофеноном/циклогексаном (схема 6) в качестве сырья и с выбором соответствующей пропорции времени реакции, температуры и соотношения исходных материалов ²². ОМ на стали N80 исследованы методом потери массы и электрохимическим методом. Результат метода потери массы показал, что оба типа ингибиторов отлично действуют на сталь N80 в 15%-ном растворе соляной кислоты. Электрохимический метод показал, что ОМ были в основном ингибиторами коррозии композитного материала, контролирующими анод, и их эффект ингибирования коррозии был дополнительно подтвержден методом импеданса переменного тока. Адсорбционное поведение между ингибиторами и стальной поверхностью соответствует изотерме Ленгмюра.

В работе ²³ описаны маслорастворимые присадки к смазочным маслам, включающие конденсаты ОМ полимерзамещенного гидроксидаромати-

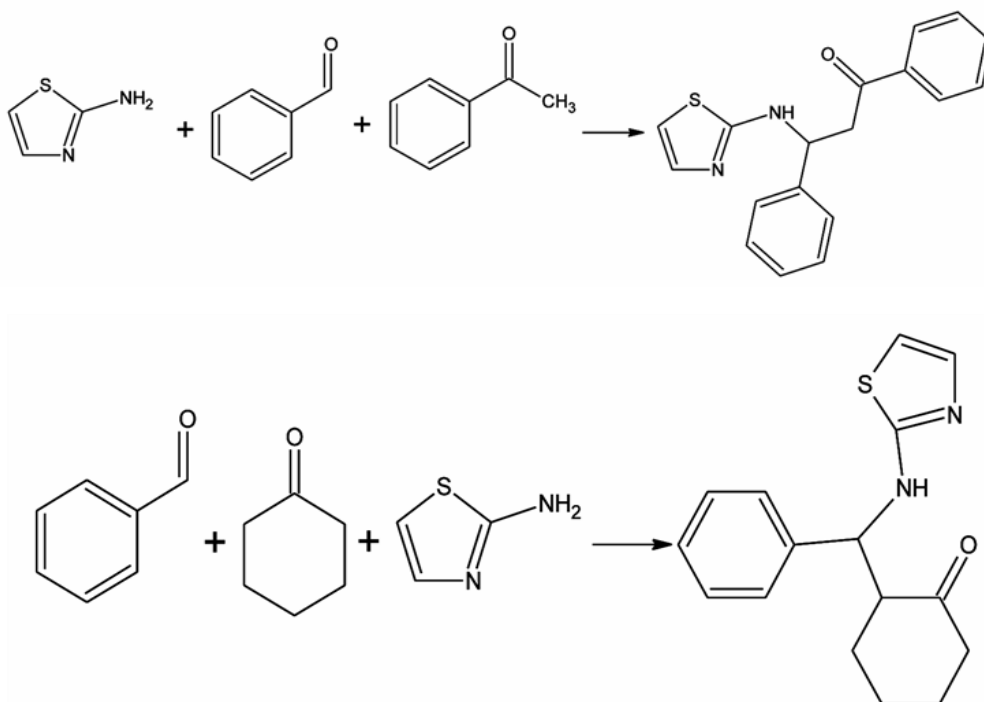
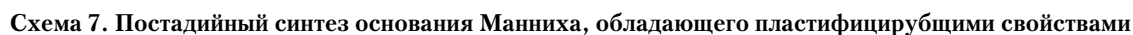


Схема 6. Синтез основания Манниха на основе бензальдегида, 2-аминотиазола и ацетофенона/циклогексанона

Сообщается^{26, 27}, что ОМ, содержащие полиизобутенилфенол, получают алкилированием фе-

Таким образом, представленный обзор результатов научных исследований в области применения ОМ в качестве присадок к топливам и маслам показывает, что ОМ широко используются в качестве добавок к топливам и маслам на современном этапе, и работы в этой области продолжают интенсивно развиваться.



Литература

1. Pat. №0304175A1 European. Lactone-modified, Mannich base dispersant additives useful in oleaginous compositions / Lundberg R., Gutierrez A. // Опубли. 15.01.1992.
2. Rasha K., Nehal A., Nasser A. Study the efficiency of some compounds as lubricating oil additives // *Applied Petrochemical Research.*– 2013.– V.3, №1-2.– Pp.1-8.
3. Pat. №8557003 US. Mannich detergents for hydrocarbon fuels / Maffer D., Thomas M. // Опубли. 15.10.2013.
4. Pat. №7597728B2 US. Mannich detergents for hydrocarbon fuels / Hou P., Maffer D., Thomas M., W. Colucci // Опубли. 10.06.2009.
5. Pat. №5017299 US. Novel ethylene alpha-olefin copolymer substituted Mannich base lubricant dispersant additives / Gutierrez A., Song R., Lundberg R., Kleist R. // Опубли. 21.05.1991
6. Stepien Z., Zak G., Markowski J., Vortasik M. Investigation into the Impact of the Composition of Ethanol Fuel Deposit Control Additives on Their Effectiveness // *Energies.*– 2021.– V.14, №3.– Pp.604-612.
7. Pat. №7884059B2 US. Oil-soluble molybdenum derivatives derived from hydroxyethyl-substituted Mannich bases / Gatto V., Loper J., Liesen G. // Опубли. 08.02.2011.
8. Vasylykevych O., Kofanov O., Tkachuk K. Synergism of stable nitroxyl radicals and amines during the oxidation process of motor fuels and oils at increased temperatures // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies.*– 2017.– V.6, №6.– Pp.4-9.
9. Pat. №4440655 US. Sulfur-containing mannich bases and lubricants containing same / Gemmill R., Horodysky A. // Опубли. 03.04.1984.
10. Pat. №10899986B2 US. Substituted Mannich base fuel additives, compositions, and methods / Smith B., Vedage A. // Опубли. 26.01.2021.
11. Abdalghani M. Comparative Study Between Traditional and Mannich Base as Lubricant Oil Antioxidants // *J. Chem. Sciences.*– 2019.– V.17, №1.– Pp. 307-316.
12. Wu H., Zeng X.Q., Ren, T.H. Tribological performance of 2-mercaptobenzothiazole derivatives as lubricating oil additives // *Industrial Lubrication and Tribology.*– 2008.– V.60, №4.– Pp.183-189.
13. Pat. №3191566 European. Additive and fuel compositions comprising a polyalkylene mine and a hydrocarbyl-substitute hydroxyaromatic compound such as a Mannich base. / Allan R.E., Willyamson D.M. // Опубли. 25.04.1996.
14. Pat. №5565128 US. Lubricating oil mannich base dispersants derived from heavy polyamine / Gutierrez A. // Опубли. 19.07.2017.
15. Nassar A., Nehal A., Khalid A., Asim A. Synthesis and Evaluation of Detergent/Dispersant Additives from Polyisobutylene Succinimides // *International Journal of Polymeric Materials.*– 2006.– V.55, №6.– Pp.703-710.
16. Lin J., Tong Z., Bin L., Huang Y. Synthesis and application of Mannich bases ashless dispersants // *Acta Petrolei Sinica.*– 2021.– №9.– Pp.301-326.
17. Mammadova A., Farzaliyev V., Kazimzadeh A. New boron-nitrogen containing modified multifunctional alkylphenolate additives to motor oils // *Clencia, Tecnologia y Futuro.*– 2018.– V.8, №1.– Pp.85-91.

References

1. Lundberg R., Gutierrez A. [Lactone-modified, Mannich base dispersant additives useful in oleaginous compositions]. Patent EP no. 0304175A1, 1992 .
2. Rasha K., Nehal A., Nasser A. [Study the efficiency of some compounds as lubricating oil additives]. *Applied Petrochemical Research.*, 2013, vol.3, no.1-2, pp.1-8.
3. Maffer D., Thomas M. [Mannich detergents for hydrocarbon fuels]. Patent US no.8557003, 2013.
4. Hou P., Maffer D., Thomas M., Colucci W. [Mannich detergents for hydrocarbon fuels]. Patent US no.597728B2, 2009.
5. Gutierrez A., Song R., Lundberg R., Kleist R. [Novel ethylene alpha-olefin copolymer substituted Mannich base lubricant dispersant additives]. Patent US no.5017299, 1991.
6. Stepien Z., Zak G., Markowski J., Vortasik M. [Investigation into the Impact of the Composition of Ethanol Fuel Deposit Control Additives on Their Effectiveness]. *Energies*, 2021, vol.14, no.3, pp.604-612.
7. Gatto V., Loper J., Liesen G [Oil-soluble molybdenum derivatives derived from hydroxyethyl-substituted Mannich bases]. Patent US no.7884059B2, 2011.
8. Vasylykevych O., Kofanov O., Tkachuk K. [Synergism of stable nitroxyl radicals and amines during the oxidation process of motor fuels and oils at increased temperatures]. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2017, vol.6, no.6, pp 4-9.
9. Gemmill R., Horodysky A [Sulfur-containing mannich bases and lubricants containing same]. Patent US no.4440655, 1984.
10. Smith B., Vedage A US [Substituted Mannich base fuel additives, compositions, and methods]. Patent US no.10899986B2, 2021.
11. Abdalghani M. [Comparative Study Between Traditional and Mannich Base as Lubricant Oil Antioxidants]. *J. Chem. Sciences*, 2019, vol.17, no.1, pp.307-316.
12. Wu H., Zeng X.Q., Ren, T.H. [Tribological performance of 2-mercaptobenzothiazole derivatives as lubricating oil additives]. *Industrial Lubrication and Tribology*, 2008, vol.60, no.4, pp.183-189.
13. Allan R.E., Willyamson D. [Additive and fuel compositions comprising a polyalkylene mine and a hydrocarbyl-substitute hydroxyaromatic compound such as a Mannich base]. Patent European no.3191566, 1996.
14. Gutierrez A. [Lubricating oil mannich base dispersants derived from heavy polyamine]. Patent US no.5565128, 2017.
15. Nassar A., Nehal A., Khalid A., Asim A. [Synthesis and Evaluation of Detergent/Dispersant Additives from Polyisobutylene Succinimides]. *International Journal of Polymeric Materials*, 2006, vol.55, no.6, pp.703-710.
16. Lin j., Tong Z., Bin L., Huang Y. [Synthesis and application of Mannich bases ashless dispersants]. *Acta Petrolei Sinica*, 2021, no.9, pp.301-326.
17. Mammadova A., Farzaliyev V., Kazimzadeh A. [New boron-nitrogen containing modified multifunctional alkylphenolate additives to motor oils]. *Clencia, Tecnologia y Futuro*, 2018, vol.8, no.1, pp 85-91.

18. Mammadova A., Farzaliyev V., Kazimzadeh A. New sulfur-, nitrogen-, and boron-containing multifunctional alkylphenolate additives for motor oils // *Petroleum Chemistry*.– 2017.– V.57, №4.– Pp.718-721.
19. Vishnyakova T.P., Golubeva I.A., Gutnikova L.P., Seregin E.P. A Mannich base as a jet fuel antioxidant // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*.– 1980.– V.16, №5.– Pp.342-346.
20. Pat. №197733 India. A process for preparation of novel Mannich bases from paranonyl phenol or paradodecyl phenol for use as additive in liquid hydrocarbon fuels / Duresh D., Kumar P. // *Опы́бл.* 12.10.2007.
21. Yonggang W., Chu X., Zhang M. Tribological studies on a new borated mannich base containing benzotriazole group as additive for environmentally adapted lubricant // *Tribology – Materials, Surfaces and Interfaces*.– 2016.– V.10, №3.– Pp.95-100.
22. Shusheng Z., Kehua L., Tang T., Dongpo S. Study on the Corrosion Inhibition Characteristic of ZH and ZG Mannich Base Inhibitors // *Open Journal of Yangtze Oil and Gas*.– 2017.– V.2, №3.– Pp.781-785.
23. Pat. №5124056A US. Polymer substituted amido-amine Mannich Base lubricant dispersant additives / Gutierrez A., Lundberg R. // *Опы́бл.* 23.06.1992.
24. Pat. №4956399 US. Emulsified mannich acrylamide polymers / Kozakiewicz K., Huang S-Y. // *Опы́бл.* 03.03.1998.
25. Pat. №7645728B2 US. Lubricant and fuel additives derived from treated amines / Esche K., Loper J. // *Опы́бл.* 12.01.2010.
26. Pat. №8496716B2 US. Method for producing Mannich adducts that contain polyisobutylene phenol / Lange A., Rath H., Posselt D., Troetsch-Schaller I. // *Опы́бл.* 30.07.2013.
27. Pat. №779884B2 Australia Method for producing Mannich adducts that contain polyisobutylene phenol / Lange A., Rath H., Posselt D., Walter M. // *Опы́бл.* 17.02.2005
28. Jia P., Zhang M., Lihong H., Song F. A Strategy for Nonmigrating Plasticized PVC Modified with Mannich base of Waste Cooking Oil Methyl Ester // *Scientific Reports*.– 2018.– V.8.– Pp.1589-1602.
29. Sayed E., Ashry E., Nadjet R., Hamdy R. Evaluation of some functionalized imidazoles and 1,2,4-triazoles as antioxidant additives for industrial lubricating oils and correlating the results with the structures of additives using empirical AM1 calculations // *Journal of Saudi Chemical Society*.– 2014.– V.18, №5.– Pp.443-449.
30. Jezierska A., Panek J., Koll A., Mavri J. Car-Parrinello simulation of an O-H stretching envelope and potential of mean force of an intramolecular hydrogen bonded system: application to a Mannich base in solid state and in vacuum // *J. Chem. Phys.*– 2007.– V.126, №20.– Pp.20501-20512.
31. Pat. №1712605A1 EP. Mannich condensation products useful as sequestering agents / Harrison J., Nelson D.K. // *Опы́бл.* 17.11.2010.
32. Pat. №10899986B2 WO. Substituted Mannich base fuel additives, compositions and methods / Smith B., Vedage G. // *Опы́бл.* 26.01.2021.
18. Mammadova A., Farzaliyev V., Kazimzadeh A. [New sulfur-, nitrogen-, and boron-containing multifunctional alkylphenolate additives for motor oils]. *Petroleum Chemistry*, 2017, vol.57, no.4, pp.718-721.
19. Vishnyakova T.P., Golubeva I.A., Gutnikova L.P., Seregin E.P. [A Mannich base as a jet fuel antioxidant]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 1980, vol.16, no.5, pp.342-346.
20. Duresh D., Kumar P. [A process for preparation of novel Mannich bases from paranonyl phenol or paradodecyl phenol for use as additive in liquid hydrocarbon fuels]. Patent India no.197733, 2007.
21. Yonggang W., Chu X., Zhang M. [Tribological studies on a new borated mannich base containing benzotriazole group as additive for environmentally adapted lubricant]. *Tribology – Materials, Surfaces and Interfaces*, 2016, vol.10, no.3, pp.95-100.
22. Shusheng Z., Kehua L., Tang T., Dongpo S. [Study on the Corrosion Inhibition Characteristic of ZH and ZG Mannich Base Inhibitors]. *Open Journal of Yangtze Oil and Gas*, 2017, vol.2, no.3, pp.781-785.
23. Gutierrez A., Lundberg R. [Polymer substituted amido-amine Mannich Base lubricant dispersant additives]. Patent US no.5124056A, 1992.
24. Kozakiewicz K., Huang S-Y. [Emulsified mannich acrylamide polymers]. Patent US no.4956399, 1998.
25. Esche K., Loper J. [Lubricant and fuel additives derived from treated amines]. Patent US no.7645728B2, 2010.
26. Lange A., Rath H., Posselt D., Troetsch-Schaller I. [Method for producing Mannich adducts that contain polyisobutylene phenol]. Patent US no.8496716B2, 2013.
27. Lange A., Rath H., Posselt D., Walter M. [Method for producing Mannich adducts that contain polyisobutylene phenol]. Patent Australia no.779884B2, 2005.
28. Jia P., Zhang M., Lihong H., Song F. [A Strategy for Nonmigrating Plasticized PVC Modified with Mannich base of Waste Cooking Oil Methyl Ester]. *Scientific Reports*, 2018, vol.8, pp.1589-1602.
29. Sayed E., Ashry E., Nadjet R., Hamdy R. [Evaluation of some functionalized imidazoles and 1,2,4-triazoles as antioxidant additives for industrial lubricating oils and correlating the results with the structures of additives using empirical AM1 calculations]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2014, vol.18, no.5, pp.443-449.
30. Jezierska A., Panek J., Koll A., Mavri J. [Car-Parrinello simulation of an O-H stretching envelope and potential of mean force of an intramolecular hydrogen bonded system: application to a Mannich base in solid state and in vacuum]. *J. Chem. Phys.*, 2007, vol.126, no.20, pp.20501-20512.
31. Harrison J., Nelson D.K. [Mannich condensation products useful as sequestering agents]. Patent EP no.1712605A1, 2010.
32. Smith B., Vedage G. [Substituted Mannich base fuel additives, compositions and methods]. Patent WO no.10899986B2, 2021.

С. Э. Мамедов (д.х.н., проф.)¹, Н. Ф. Ахмедова (к.х.н., н.с.)¹, Э. С. Мамедов (к.х.н., зав. лаб.)²,
С. Э. Мирзалиева (к.х.н., доц.)¹, А. З. Мамедова (к.х.н., доц.)³

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ БИЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ИЗОМЕРИЗАЦИИ УЗКОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ (62–85 °С) ПРЯМОГОННОГО БЕНЗИНА

¹ Бакинский государственный университет, кафедра «Физическая и коллоидная химия»
AZ1148, Республика Азербайджан, г. Баку, ул. З. Халилова, 23; e-mail: sabitmamedov51@mail.ru

² Филиал Московского Государственного университета им. М.В. Ломоносова в г. Баку,
кафедра физической химии

AZ1146, Республика Азербайджан, г. Баку, Бинагадинский р.,
пос. Ходжасан, ул. Университетская, 1; e-mail: eyyub-84@mail.ru

³ Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности
AZ1010, Республика Азербайджан, г. Баку, пр. Свободы, 34; e-mail: ayten1551@mail.ru

S. E. Mamedov¹, N. F. Akhmedova¹, E. S. Mamedov², S. E. Mirzalieva¹, A. Z. Mamedova³

CATALYTIC PROPERTIES OF BIMETALLIC BICEOLYTE CATALYSTS IN THE PROCESS OF ISOMERIZATION OF NARROW GASOLINE FRACTION (62–85 °C) OF STRAIGHT-RUN GASOLINE

¹ Baku State University
23, Z. Khalilova Str, Baku, AZ1148, Azerbaijan Republic; e-mail: sabitmamedov51@mail.ru

² Branch of the Moscow State University M.V. Lomonosov in Baku
1, Universitetskaya Str, Baku, AZ1146, Azerbaijan Republic; e-mail: eyyub-84@mail.ru

³ Azerbaijan State University of Oil and Industry
34, Prospekt Svobody Str, Baku, AZ1010, Azerbaijan Republic; e-mail: ayten1551@mail.ru

В проточной установке при атмосферном давлении в реакторе идеального вытеснения в присутствии водорода в интервале температур 280–320 °С изучены изомеризующие свойства Pt-содержащих моноцеолитных (цеолит типа Y), бицеолитных (Y и ZSM-5), а также биметаллических бицеолитных катализаторов, содержащих платину и германий, в процессе изомеризации узкой фракции (62–85 °С) прямогонного бензина. На Pt-цеолитном на основе цеолита типа Y (0.5% Pt/HoCaY) при 280 °С содержание изогексанов в катализате возрастает с 22.5 до 44.6 % мас. По сравнению с Pt-содержащим моноцеолитным катализатором бицеолитный катализатор 0.5%Pt/HoCaY + 20% HZSM-5 проявляет более высокую изомеризующую активность и при 280–300 °С обеспечивает высокое содержание изогексанов (47.5–49.7 % мас.) в катализате. Установлено, что модифицирование Pt-содержащего бицеолитного катализатора германием оказывает промотирующее влияние на его изомеризующую активность. Введение в состав Pt-содержащего

Isomerization properties of Pt-containing monozeolite (zeolite type Y), biceolite (Y and ZSM-5) and bimetallic biceolite catalysts containing platinum and germanium in the process of isomerization of narrow fractions (62–85 °C) of straight-run gasoline were studied in a flow-through plant at atmospheric pressure in ideal displacement reactor in the presence of hydrogen within the temperature range of 280–320 °C. At Pt-zeolite based on U-type zeolite (0.5% Pt/HoCaY) the content of isohexanes in catalyst increases from 22.5 to 44.6 wt. % at 280 °C. Compared to Pt-containing monozeolite catalyst the biceolite 0.5% Pt/HoCaY + 20% HZSM-5 catalyst shows higher isomerizing activity and provides high isohexanes content (47.5–49.7 wt. %) in the catalyst at 280–300 °C. The modification of Pt-containing biceolite catalyst with germanium was found to have a promotive effect on its isomerizing activity. The introduction of germanium in an amount of 0.1–0.2 wt.% into Pt-containing biceolite catalyst significantly increases its isomerization activity. The

Дата поступления 12.05.22

бицеолитного катализатора германия в количестве 0.1–0.2 % мас. значительно повышают его изомери-зующую активность. Максимальную изомери-зующую активность проявляют биметаллические би-цеолитные катализаторы 0.5% Pt 0.1–0.2 % Ge/ HoCaY, на которых содержание изогексанов в ката-лизате достигает 53.3–53.6 % мас. Биметалличес-кие бицеолитные катализаторы снижают содержа-ние бензола в катализате до 0.3–0.4 % мас., что соответствует требованиям, предъявляемым к со-держанию бензола в моторных топливах. Показана перспективность использования биметаллической бицеолитной каталитической системы в процессе получения изогексанов из узкой фракции (62–85 °C) прямогонного бензина.

Ключевые слова: биметаллические бицеолитные катализаторы; германий; гольмий; изогексаны; изо-меризация; платина, прямогонный бензин; цеолиты типа Y и ZSM-5.

Ужесточение требований к качеству мотор-ных топлив обуславливает необходимость расши-рения производства неароматических углеводо-родов, что может быть достигнуто изомеризацией узкой фракции (62–85 °C) прямогонного бензина^{1–3}. Осуществление изомеризации *n*-парафино-вых углеводородов C₅–C₈ в смеси с нафтеновыми в присутствии бифункциональных цеолитных ка-тализаторов, обеспечивающее высокий выход изогексанов, является актуальным^{4–6}. Для этого нужен поиск более активных и селективных ката-лизаторов, позволяющих проводить процесс изо-меризации *n*-парафиновых и нафтеновых углево-дородов, входящих в состав бензиновой фракции при более низких температурах, чем известные Pt и Pd-цеолитные катализаторы на основе цеолитов типа Y и морденита².

Перспективными для процесса изомериза-ции узких бензиновых фракций прямогонного бензина могут быть цеолитные катализаторы на основе высококремнеземного цеолита ZSM-5 и бицеолитные катализаторы (Y и ZSM-5), модифи-цированные переходными и редкоземельными металлами^{7–11}.

Цель настоящей работы – изучение катали-тических свойств моно- и бицеолитных катализа-торов, модифицированных Pt, Ho, Ge, и подбор оптимального катализатора для процесса изоме-ризации узкой бензиновой фракции (62–85 °C) прямогонного бензина.

Материалы и методы исследования

Для получения катализаторов использовали цеолиты типа Y и ZSM-5 с силикатными модуля-ми соответственно 5 и 61. Декатионированную

maximum isomerizing activity is demonstrated by bimetallic biceolite catalysts with 0.5% Pt 0.1–0.2%Ge/HoCaY, where the isohexanes content in catalyst reaches 53.3–53.6 wt.%. Bimetallic bimetallic catalysts reduce the benzene content in the catalyst to 0.3–0.4 wt.%, which meets the requirements for benzene content in motor fuels. The promising use of bimetallic biceolytic catalytic system in the process of obtaining isohexanes from a narrow fraction (62–85 °C) of straight-run gasoline has been shown.

Key words: bimetallic biceolyte catalysts; germanium; holmium; isomerization; isohexanes; platinum; straight-run gasoline; type Y and ZSM-5 zeolites.

форму цеолита ZSM-5 получали из аммониевой формы^{3,5}. Бикатионную форму (HoCaY) цеолита получали последовательным ионным обменом с использованием 0.1M растворов хлорида кальция и нитрата гольмия³.

Для получения Pt-содержащего моноцеолит-ного катализатора ионообменный цеолит HoCaY пропитывали водным раствором тетрааминхло-рида платины.

Степень ионного обмена гольмия и кальция в образце HoCaY составляла соответственно 8.0 и 78 %. Бицеолитные катализаторы получали меха-ническим смешиванием H-формы цеолита ZSM-5 с HoCaY-формой цеолита с последующим введе-нием платины из водного раствора тетрааминхло-рида платины.

Биметаллические бицеолитные катализато-ры получали пропиткой композиции цеолитов HZSM-5 с HoCaY раствором GeCl₄ в изопропано-ле, с последующим введением платины. Массовое соотношение ZSM-5:HoCaY в катализаторе состав-ляло 1:4. Содержание платины и германия в катали-заторах составляло соответственно 0.5% мас. и 0.1–0.3 % мас. Перед проведением опытов катализаторы активировали в токе сухого воздуха при 500 °C и восстанавливали водородом при 380 °C по 2 ч.

Опыты проводили в проточной установке со стационарным слоем катализатора (4 см³) в ин-тервале температур 280–300 °C, мольном отноше-нии H₂/сырье=3:1 при атмосферном давлении. Перед экспериментом катализаторы активирова-ли в токе сухого воздуха при 500 °C (4 ч) и прово-дили восстановление в токе водорода при 380 °C (2 ч). Углеводородный состав сырья приведен в табл. 1. Состав сырья и продуктов реакции анали-зировали хроматографическим методом⁷.

Обсуждение результатов

Результаты превращения узкой фракции (62–85 °С) прямогонной бензиновой фракции на Pt-содержащих катализаторах на основе цеолитов типа Y и ZSM-5 представлены в табл. 1. Видно, что на широкопористом цеолите Y, модифицированном катионами Ca^{2+} и Ho^{3+} , происходит существенная изомеризация *n*-гексана в изогексаны. Об этом свидетельствует повышение выхода изогексанов и снижение содержания *n*-гексана в катализате. Содержание изогексанов в катализате возрастает с 22.5 до 44.0 % мас., а содержание *n*-гексана снижается с 34.9 до 19.0 % мас.

Таблица 1
Показатели процесса изомеризации узкой фракции 62–85 °С прямогонного бензина на Pt-содержащих моно- и биеоолитных катализаторах
($P=0.1$ МПа, $v=2.0$ ч⁻¹, $\text{H}_2/\text{сырье}=3:1$ мол.)

Показатели	Сырье	Pt/HoCaY	Pt/HoCaY + 20% HZSM-5		
		280 °С	280 °С	300 °С	320 °С
C ₂ -C ₄	-	2.5	3.1	3.6	6.9
Изопентан	0.2	1.0	1.3	1.7	2.2
<i>n</i> -Пентан	0.8	1.5	1.7	1.9	2.4
Изогексаны	22.5	44.6	47.5	49.7	48.5
<i>n</i> -Гексан	34.9	19.0	17.2	16.1	14.8
Изогептаны	7.4	7.5	7.3	7.2	7.0
МЦП	19.5	13.3	12.5	11.5	10.9
ЦГ	8.4	7.4	6.8	6.3	5.5
Прочие нафтенy	4.5	2.2	1.7	1.3	1.1
Бензол	1.8	1.0	0.8	0.7	0.6

Кроме того, как видно из полученных данных в процессе превращения бензиновой фракции происходит заметное снижение метилциклопентана (МЦП): с 19.5 до 13.5 % мас. По-видимому, в процессе происходит также раскрытие кольца МЦП с образованием, в основном, 2- и 3-метилпентана. На катализаторе Pt/HoCaY гидрокрекинг протекает незначительно. Выход продуктов крекинга составляет всего 2.5%.

Содержание бензола в катализате 1.8 раза ниже содержания бензола в сырье, что обусловлено его гидрированием в присутствии Pt-содержащего катализатора. При одинаковой температуре процесса (280 °С) Pt-содержащий биеоолитный катализатор на основе широкопористого цеолита типа Y и среднепористого цеолита типа ZSM-5 обладает более высокой изомеризирующей активностью, чем Pt-содержащий моноцеолитный катализатор.

Содержание *n*-гексана снижается до 17.2% мас., причем на этом катализаторе происходит более существенное превращение МЦП и ЦГ в изогексаны., а содержание бензола снижается до 0.8% мас.

Увеличение температуры реакции до 300 °С способствует возрастанию изогексанов в катализате до 49.7% и снижению содержания бензола до 0.7% мас.

В табл. 2 приведены результаты изомеризации узкой бензиновой фракции (62–85 °С) в присутствии биметаллических биеоолитных катализаторов. Видно, что добавка германия в количестве 0.1–0.2 % мас. в состав Pt-содержащего биеоолитного катализатора оказывает промотирующее влияние на его изомеризирующую активность. Максимальный выход изогексанов (53.3–53.6 % мас.) на биметаллических биеоолитных катализаторах, содержащих 0.1–0.2 % мас. германия достигается при 300 °С. Биметаллические катализаторы проявляют более высокую активность в изомеризации МЦП и ЦГ в изогексаны. На этих катализаторах содержание бензола в получаемом катализате минимально и составляет всего 0.3–0.4 % мас. Дальнейшее увеличение содержания германия в биметаллическом катализаторе до 0.3% мас. не приводит к росту выхода изогексанов. При этом происходит заметное снижение содержания изогексанов (до 52.2% мас.) и возрастание выхода газообразных продуктов C₂–C₄ (до 4.3% мас.).

Наиболее перспективным из рассматриваемых Pt-содержащих катализаторов в процессе

Таблица 2
Показатели процесса изомеризации узкой бензиновой фракции (62–85 °С) прямогонного бензина на биметаллических биеоолитных катализаторах

Показатели	0.5% Pt + 0.1%Ge/HoCaY			0.5% Pt + 0.2%Ge/HoCaY	0.5%Pt+ 0.3%Ge/HoCaY
	280 °С	300 °С	320 °С	300 °С	300 °С
C ₂ -C ₄	2.5	2.7	4.4	3.0	4.3
Изопентан	1.7	2.3	2.9	2.7	3.0
<i>n</i> -Пентан	1.9	2.5	3.0	2.9	3.1
Изогексаны	50.4	53.3	52.2	53.6	52.2
<i>n</i> -Гексан	16.9	14.8	14.4	14.5	14.9
Изогептаны	7.3	7.2	7.1	7.2	7.1
МЦП	10.8	9.7	9.3	9.5	9.2
ЦГ	6.0	5.6	5.4	5.5	5.3
Прочие нафтенy	1.9	1.5	1.0	0.8	0.7
Бензол	0.6	0.4	0.3	0.3	0.2

изомеризации узкой бензиновой фракции (62–85 °С) с целью повышения выхода изогексанов оказался биметаллический бицеолитный катализатор состава 0.5% Pt + 0.1–0.2 %Ge/НоСаУ.

Таким образом, изомеризующая активность катализатора в процессе превращения узкой фракции (62–85 °С) прямогонного бензина зависит от структуры цеолита, природы и содержания модификатора. Выход изогексанов регулируется сочетанием широкопористого и среднепористого

цеолитов (Y и ZSM-5), а также концентрацией модификатора германия в составе биметаллического катализатора. Максимальную изомеризующую активность демонстрирует биметаллический бицеолитный катализатор 0.5% Pt + 0.2% Ge/НоСаУ, на котором при 300 °С содержание изогексанов в каталитизате по отношению к сырью возрастает на 31.1% мас., а содержание бензола уменьшается до 0.3% мас.

Литература

1. Шакун А.Н., Демидова Е.В. Российская технология изомеризации «Изомалк-2» – лучшее технологическое решение для производства автобензинов Евро-4 и Евро-5 // Нефть. Газ. Новации. – 2010. – №9. – С.44-46.
2. Боруцкий П.Н., Кириллов А.В., Петров В.В. Применение платинированного цеолитсодержащего катализатора при переработке бензиновых фракций // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – №1. – С.5-8.
3. Ширинова С.М. Изомеризация *n*-пентана и промышленной фракций *n*-пентана на биметаллическом PtCo/HZSM-5 катализаторе // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2020. – №5. – С.24-26.
4. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю., Махмутянова Е.Ю. Изомеризация газоконденсатных парафинов C₅–C₆ на Pd-катализаторах // Химия и технология топлив и масел. – 2012. – №3. – С.33-35.
5. Мамедов С.Э., Ахмедова Н.Ф., Ефимова Д.С., Мирзалиева С.Е., Мамедов Э.С., Ширинова С.М. Превращение прямогонной бензиновой фракции газоконденсата на биметаллических катализаторах на основе цеолита ZSM-5 // Мир нефтепродуктов. – 2021. – №7. – С.40-44.
6. Мамедов С.Э., Ахмедова Н.Ф., Мирзалиева С.Е., Мирзай Д., Ахмедов Э. И. Превращение *n*-гексана и прямогонной бензиновой фракции газоконденсата на модифицированных пентасилах // Нефтегазохимия. – 2018. – №1. – С.35-38.
7. Мамедов С.Э., Ахмедов Э. И., Мирзалиева С.Е. и др. Каталитические свойства биметаллических Zr-Zn-содержащих ультрасилов в превращении прямогонных бензиновых фракций // Баш. хим. ж. – 2019. – Т.26, №1. – С.54-57.
8. Величина Л.М., Барбашин Я.Е., Восмерилов А.В. Влияние рения на физико-химические свойства цеолита типа MFI и динамику его дезактивации в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти // Химия в интересах устойчивого развития. – 2020. – Т.25, №3. – С.229-235.
9. Ахмедов Э.И., Мамедов С.Э. Новые бицеолитные катализаторы, содержащие палладий для реакции изомеризации *n*-парафинов C₆–C₇ // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. – 2003. – №3. – С.64-66.
10. Величина Л.М., Канашевич Д.А., Восмерилов В.А. Влияние природы и количества связующих веществ на активность катализатора Ni/ZSM-5 в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти // Химия в интересах устойчивого развития. – 2017. – Т.25, №5. – С.489-497.

References

1. Shakun A.N., Demidova E.V. *Rossiyskaya tekhnologiya izomerizatsii «Izomalk-2» – luchshee tekhnologicheskoe reshenie dlya proizvodstva avtobenzinov Evro-4 i Evro-5* [Russian Izomalk-2 isomerization technology – the best technological solution for the production of Euro-4 and Euro-5 motor gasolines]. *Neft'. Gaz. Novatsii* [Oil. Gas. Innovations], 2010, no.9, pp.44-46.
2. Borutskiy P.N., Kirillov A.V., Petrov V.V. *Primenenie platinirovannogo tseolitsoderzhashhego katalizatora pri pererabotke benzinovykh fraktsiy* [Application of a platinumized zeolite-containing catalyst for processing of gasoline fractions]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2014, no.1, pp.5-8.
3. Shirinova S.M. *Izomerizatsiya n-pentana i promyshlennoy fraktsiy n-pentana na bimetallicheskom PtCo/HZSM-5 katalizatore* [Isomerization of *n*-pentane and industrial *n*-pentane fractions on bimetallic PtCo/HZSM-5 catalyst]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2020, no.5, pp.24-26.
4. Lapidus A.L., Krylova A.Yu., Makhmutyanova E.Yu. *Izomerizatsiya gazokondensatnykh parafinov C₅–C₆ na Pd-katalizatorakh* [Isomerization of C₅–C₆ gas condensate paraffins on Pd-catalysts]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and Technology of Fuels and Oils], 2012, no.3, pp.33-35.
5. Mamedov S.E., Akhmedova N.F., Efimova D.S., Mirzalieva S.E., Mamedov E.S., Shirinova S.M. *Prevrashhenie pyamogonnoy benzinovoy fraktsii gazokondensata na bimetallicheskiy katalizatorakh na osnove tseolita ZSM-5* [Conversion of straight-run gasoline fraction of gas condensate on bimetallic catalysts based on zeolite ZSM-5]. *Mir nefteproduktov* [World of Petroleum Products], 2021, no.7, pp.40-44.
6. Mamedov S.E., Akhmedova N.F., Mirzalieva S.E., Mirzai D., Akhmedov E.I. *Prevrashhenie n-geksana i pyamogonnoy benzinovoy fraktsii gazokondensata na modifitsirovannykh pentasilakh* [Conversion of *n*-hexane and straight-run gasoline fraction of gas condensate on modified pentasils]. *Neftegazokhimiya* [Oil and Gas Chemistry], 2018, no.1, pp.35-38.
7. Mamedov S.E., Akhmedov E. I., Mirzalieva S.E. i dr. *Kataliticheskie svoystva bimetallicheskiy Zr-Zn-soderzhashchikh ul'trasilov v prevraschenii pyamogonnykh benzinovykh fraktsiy* [Catalytic properties of bimetallic Zr-Zn-containing ultrasils in the conversion of straight-run gasoline fractions]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2019, vol.26, no.1, pp.54-57.
8. Velichkina L.M., Barbashin Ya.E., Vosmerikov A.V. *Vliyaniye reniya na fiziko-khimicheskie svoystva tseolita tipa MFI i dinamiku ego dezaktivatsii v processe*

11. Хомяков И.С., Боженкова Г.С., Брагина О.О. Исследование каталитической активности модифицированных высококремнеземных цеолитов типа MFI в процессе превращения прямогонных бензинов // Теоретические основы химической технологии. – 2018. – Т.52, №5. – С.562-567.
9. Akhmedov E.I., Mamedov S.E. *Novye bitseolitnye katalizatory, soderzhaschie palladiy dlya reaktsii izomerizatsii n-parafinov C6–C7* [New palladium-containing biceolyte catalysts for the isomerization reaction of C6–C7 n-paraffins]. *Protsessy neftekhimii i neftepererabotki* [Petrochemical and Refining Processes], 2003, no.3, pp.64-66.
10. Velichkina L.M., Kanashevich D.A., Vosmerikov V.A. *Vliyanie prirody i kolichestva svyazujushchikh veshchestv na aktivnost' katalizatora Ni/ZSM-5 v protsesse prevrascheniya pryamogonnoy benzinovoy fraktsii nefti* [Influence of nature and quantity of binders on activity of Ni/ZSM-5 catalyst in the process of conversion of straight-run gasoline oil fraction]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya* [Petrochemical and Refining Processes], 2017, vol.25, no.5, pp.489-497.
11. Khomyakov I.S., Bozhenkova G.S., Bragina O.O. *Issledovanie kataliticheskoy aktivnosti modifitsirovannykh vysokokremnezemnykh tseolitov tipa MFI v protsesse prevrascheniya pryamogonnykh benzinov* [Study of catalytic activity of modified high silica zeolites of MFI type in the conversion of straight-run gasoline]. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoy tekhnologii* [Theoretical foundations of chemical technology], 2018, vol.52, no.5, pp.562-567.

С. Л. Вульфович (асп.)^{1а}, О. В. Акчурина (к.х.н., н.с.)^{1б}, А. Н. Лобов (к.х.н., с.н.с.)^{1б},
Н. А. Сергеева (к.х.н., зав. лаб.)², А. Г. Телин (к.х.н., зам. дир.)²,
Л. В. Спирихин (к.х.н., с.н.с.)^{1б}, В. А. Докичев (д.х.н., проф., зав. лаб.)^{1а}

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАПСОВОГО МАСЛА С 2-[(2-АМИНОЭТИЛ)АМИНО]ЭТАНОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНИТА КУ-2-8 И NaOH

¹ Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,

^а лаборатория биоорганической химии и катализа; ^б лаборатория физико-химических методов анализа
450054, г. Уфа, пр. Октября, 69; e-mail: sofia-wolf@mail.ru

² Уфимский Научно-Технический Центр, лаборатория химических исследований
450076, г. Уфа, ул. Аксакова, 59; e-mail: TelinAG@ufntc.ru.

S. L. Vul'fovich¹, O. V. Akchurina¹, A. N. Lobov¹, N. A. Sergeeva²,
A. G. Telin², L. V. Spirikhin¹, V. A. Dokichev¹

CATALYTIC INTERACTION OF RAPESEED OIL WITH 2-[(2-AMINOETHYL)AMINO]ETHANOL IN THE PRESENCE OF CATIONITE KU-2-8 AND NaOH

¹ Ufa Institute of Chemistry of UFRC RAS

69, Prospekt Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia; e-mail: sofia-wolf@mail.ru

² Ufa Scientific and Technical Center

59, Aksakova Str., 450076, Ufa, Russia; e-mail: TelinAG@ufntc.ru

Изучено каталитическое взаимодействие триглицеридов жирных кислот рапсового масла с 2-[(2-аминоэтил)амино]этанолом в присутствии катионита КУ-2-8 и гидроксида натрия. С высокими выходами синтезированы 1-гидроксиэтил-2-алкенилимидазолины и аминокамиды на основе жирных C18:1 и C18:2 кислот рапсового масла. Изучено противокоррозионное действие полученных производных олеиновой и линолевой кислот по отношению к углеродистой стали в водно-солевых средах в условиях углекислотной коррозии.

Ключевые слова: аминокамиды; асфальтосмолапарафиновые отложения; гидроксид натрия; имидазолины; ингибирование; катализ; катионит КУ-2-8; рапсовое масло, 2-[(2-аминоэтил)амино]этанол; углекислотная коррозия.

Работа выполнена в рамках Государственного задания УФИХ УФИЦ РАН по темам №122031400260-7 «Синтез биологически активных веществ на основе природных соединений. Создание экологически чистых материалов и технологий» и №122031400282-9 «Установление структуры, состава и физико-химических свойств органических, биоорганических

The catalytic interaction of triglycerides of fatty acids of rapeseed oil with 2-[(2-aminoethyl)amino]ethanol in the presence of KU-2-8 cationite and sodium hydroxide has been studied. They are synthesized with high yields of 1-hydroxynaphthyl-2-alkenylimidazolines and aminoamides based on C18:1 and C18:2 fatty acids of rapeseed oil. The anti-corrosion effect of the resulting oleic and linoleic acid derivatives with respect to carbon steel in water-salt media under conditions of carbon corrosion has been studied.

Key words: aminoamides; 2-[(2-aminoethyl)amino]ethanol; asphalt resin paraffin deposits; carbon dioxide corrosion; catalysis; imidazolines, inhibition; KU-2-8 cationite; rapeseed oil; sodium hydroxide.

The work was carried out within the framework of the State Assignment of the Ufa Institute of Chemistry of the Ufa Research Center of the Russian Academy of Sciences on the topics No.122031400260-7 «Synthesis of biologically active substances based on natural compounds. Creation of environmentally friendly materials and technologies» and No. 122031400282-9 «Establishment of the structure, composition and physicochemical properties of

Дата поступления 14.05.22

ких, полимерных молекул и комплексных соединений методами хроматографии, масс-спектрометрии, ИК, УФ, ЭПР и ЯМР-спектроскопии».

Аминоамиды жирных кислот на основе полиэтиленполиаминов, а также продукты их внутримолекулярной циклизации – 1,2-имидазолины являются основой для получения различных нефтепромысловых реагентов, находящихся применение при защите технологического оборудования в процессах добычи и транспортировки нефти^{1–5}. Способность имидазолинов к пленкообразованию, эмульгированию и смачиванию, а также устойчивость к термическому воздействию и высокие антикоррозионные свойства способствовали их широкому использованию в качестве ингибиторов коррозии сталей в водо-углеводородных средах^{2–4}. Необходимо отметить, что имидазолины относятся к ингибиторам коррозии смешанного типа, так как снижают скорость анодного растворения железа и катодного восстановления водорода.

Как показывает практика, ассортимент и эффективность нефтепромысловых реагентов, решающих проблему защиты нефтепромыслового оборудования в водонефтяных средах, содержащих как сероводород, так и углекислый газ, весьма ограничены. Поэтому поиск новых эффективных ингибиторов коррозии и разработка методов их получения являются актуальными задачами.

Работы по синтезу новых соединений в этом классе ведутся интенсивно. В литературе методы их получения на основе нитрилов, альдегидов, карбоновых кислот, первичных аминов и других соединений хорошо представлены в обзорах^{1,6,7}. Особый интерес вызывают методы конденсации полиэтиленполиаминов с высшими карбоновыми кислотами и их производными, в том числе каталитические^{8–16}.

Одним из перспективных направлений в этом плане является синтез на основе возобновляемого растительного сырья аминоксидов и имидазолинов, физико-химические свойства которых, а также их термическая устойчивость и биоразлагаемость определяют поиск и создание на их основе «зеленых» нефтепромысловых реагентов^{17–19}.

В предыдущих сообщениях нами предложены новые удобные методы одностадийного синтеза на основе доступных метиловых эфиров пальмитиновой и стеариновой кислот, а также масла крамбе N-[3-(диметиламино)пропил]амидов карбоновых кислот и эфиров сахарозы, перспективных для применения в качестве «зеленых» ПАВ при разработке и эксплуатации нефтегазовых месторождений^{17,19}.

organic, bioorganic, polymeric molecules and complex compounds by chromatography, mass spectrometry, IR, UV, EPR and NMR spectroscopy».

Данная работа посвящена разработке методов синтеза аминоксидов и 1,2-дизамещенных имидазолинов каталитическим взаимодействием триглицеридов рапсового масла и 2-[(2-аминоэтил)амино]этанола, а также изучению свойств полученных продуктов в качестве ингибиторов коррозии и парафиноотложения.

Описано получение алкилимидазолинов реакцией высших карбоновых кислот или подсолнечного масла с 2-[(2-аминоэтил)амино]этанолом, однако, в литературе отсутствуют данные о его взаимодействии с коммерчески доступным рапсовым маслом, а также сведения о возможности ингибирования коррозии продуктами реакции^{20,21}.

Выбранное нами в качестве объекта исследования рапсовое масло имело следующий состав высших жирных карбоновых кислот, %: пальмитиновая 6.56, олеиновая 34.40, линолевая 56.24, стеариновая 2.79. Исследование состава и структуры триглицеридов рапсового масла показало, что его основным компонентом является 1,3-диглицерин-2-олеоилглицерин, содержание которого достигает 91%.

Структура 1,3-диглицерин-2-олеоилглицерина была подтверждена спектрами ЯМР ¹H и ¹³C, при этом интерпретация строения и отнесение сигналов атомов H и C были выполнены с применением методик H-H COSY и HMBC. Так, на основании мультиплетности и величины химических сдвигов сигналов в спектрах ЯМР ¹³C однозначно определяются атомы C^{1,3} и C² глицеринового фрагмента молекулы. Атомы C^{1,3} магнитно-эквивалентны и проявляются при δ_C 62.12 м.д., а атом C², соответствующий метиновой группе НСО, наблюдается при δ_C 69.11 м.д. Сигналы протонов, связанные с этими углеродными атомами, в спектре ЯМР ¹H проявляются при δ_H 5.25 м.д. в виде мультиплета для группы СН₂О и в виде двух сигналов при δ_H 4.31 м.д. (J 11.8 Гц, 5.0 Гц) и 4.12 м.д. (J 11.8 Гц, 5.9 Гц), которые принадлежат двум диастереотопным метиновым протонам, взаимодействующим в спектре COSY между собой и с метиленовыми протонами. Сигналы карбонильных углеродных атомов олеилового и линолеилового фрагментов наблюдаются при δ_C 172.43 и 179.80 м.д. в соотношении интенсивностей 1:2. В области *цис*-двойных связей С=С сигналы атомов C^{9ол,10ол} при δ_C 129.68 и 129.93 м.д. относятся к олеиновой кислоте, а четыре сигнала атомов C^{9л,10л,12л,13л} при δ_C 128.01, 128.15, 129.86 и 130.03 м.д. – к линолевой кислоте. Также в спектре ЯМР

^{13}C имеется характерный сигнал $\text{C}^{11\text{л}}$ при $\delta_{\text{с}}$ 25.67 м.д. (^1H триплет 2.74 м.д.), который в спектре Н-Н COSY показывает взаимодействие с протонами двойной связи при $\text{C}^{10\text{л}}$ и $\text{C}^{12\text{л}}$. Химические сдвиги и суммарная интегральная интенсивность других сигналов протонов и атомов углерода в спектрах ЯМР ^{13}C , ^1H и их корреляционные спектры подтверждают предположение о том, что рапсовое масло содержит преимущественно 1,3-дилинолеил-2-олеилглицерин. Сигнал протона δ_{H} 5.25 м.д. при C^2 углеродном атоме глицеринового фрагмента молекулы имеет в спектре НМВС кросс-пик взаимодействия с сигналом карбонильного атома углерода олеоида при $\delta_{\text{с}}$ 172.43 м.д., что говорит о расположении олеоильного заместителя во 2-положении глицерида.

Как правило, алкилимидазолины получают путем взаимодействия жирных кислот с первичными диаминами при повышенных температурах (200–270 °С) и пониженном давлении ¹.

Нами установлено, что кипячение бензольного раствора 2-[(2-аминоэтил)амино]этанола (1) с рапсовым маслом 2 в мольном соотношении 4,5 : 1 в присутствии 1% ионнообменной смолы КУ-2-8 в течение 6 ч с насадкой Дина-Старка, для отбора воды, приводит к образованию (9Z)-N-{2-[(2-гидроксиэтил)амино]этил}октадец-9-енамида (3a), (9Z,12Z)-N-{2-[(2-гидроксиэтил)амино]этил}октадека-9,12-диенамида (3b), 2-{2-[(8Z)-гептадец-8-ен-1-ил]-4,5-дигидро-1H-имидазол-1-ил}этан-1-ола (4a) и 2-{2-[(8Z,11Z)-гептадека-8,11-диен-1-ил]-4,5-дигидро-1H-имидазол-1-ил}этан-1-ола (4b) с общим выходом 97% в соотношении 1 : 2 : 1.7 : 3.4.

Нагревание в *o*-ксилоле приводит с общим выходом 96% к смеси продуктов конденсации 3a, 3b, 4a и 4b, содержание имидазолинов в которой достигает ~89% (схема). Применение ионнообменной смолы КУ-2-8 позволило получить те же продукты при более низких температурах реакции 80–120 °С.

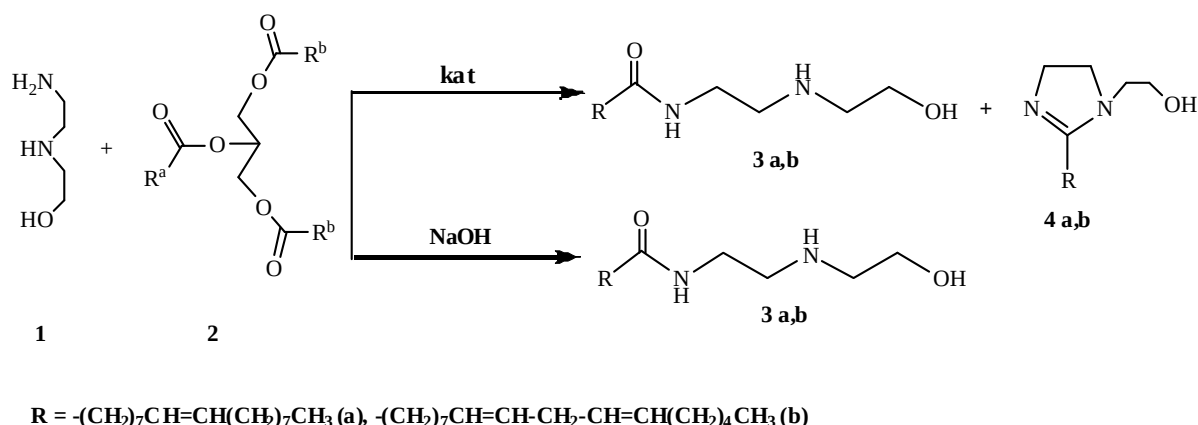
Реакция амидирования 1,3-дилинолеил-2-олеилглицерина протекает селективно с участием первичной аминогруппы 2-[(2-аминоэтил)амино]этанола (1). *Цис-транс* изомеризация двойных связей $\text{C}=\text{C}$ под действием КУ-2-8 не происходит.

Процесс образования 2-{2-[(8Z)-гептадец-8-ен-1-ил]-4,5-дигидро-1H-имидазол-1-ил}этан-1-ола (4a) и 2-{2-[(8Z,11Z)-гептадека-8,11-диен-1-ил]-4,5-дигидро-1H-имидазол-1-ил}этан-1-ола (4b) в растворе ксилола контролировали по ИК-спектрам реакционной массы, в которых определяли изменения интенсивностей полос 1601 и 1650 см^{-1} , относящихся к валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{N}$ имидазолинового цикла и $\text{C}=\text{O}$ амидных групп соответственно (рис. 1). Отсутствие валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ сложноэфирных групп в области 1740 см^{-1} через 1 ч после начала реакции свидетельствует о высокой реакционной способности глицеридов рапсового масла при каталитическом взаимодействии с 2-[(2-аминоэтил)амино]этанолом в присутствии КУ-2-8.

Структуры 2-алкил-2-имидазолина и других компонентов смеси продуктов реакции были подтверждены данными ЯМР и масс-спектрометрии. Так, образование имидазолинового цикла подтверждается появлением в спектре ЯМР ^{13}C сигналов C^2 168.0 м.д. характерного для связи $\text{C}=\text{N}$ имидазолинового кольца, а также C^4 51.31, C^5 50.01 м.д. и сигналов в спектре ЯМР ^{15}N атомов N^1 93.0 и N^3 199.4 м.д.

Масс-спектр продуктов конденсации рапсового масла с 2-[(2-аминоэтил)амино]этанолом (1) в присутствии КУ-2-8 подтвердил, что продуктами реакции являются аминокамиды 3a,b и 1-гидроксиэтил-2-имидазолины линолевой и олеиновой кислот 4a,b, для которых относительные интенсивности пиков ионов $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($I_{\text{ому}}$) в масс-спектре ХИАД составляют 19.7, 28.5, 72.3 и 100 % соответственно (рис. 2).

Для подтверждения структур аминокамидов 3a,b, образовавшихся при реакции 2-[(2-аминоэ-



Схема

2007 в качестве ингибиторов углекислотной коррозии при 40 и 60 °С в минерализованной воде с общей минерализацией 50936 и 18000 мг/л.

Для эксперимента были приготовлены два состава на основе синтезированных в ксилоле имидазолинов (табл. 1). Полученные данные по зависимости эффективности ингибирования коррозии от концентрации показали, что степень защиты стали от углекислотной коррозии 30%-ных растворов синтезированных соединений составила более 90% при дозировке 20 мг/л при минерализации среды 18000 мг/л (табл. 2).

Таблица 1
Составы ингибиторов коррозии, % мас.

Объект	Имидазолины	Неонол АФ-9-12	Метанол	Вода
Состав 1	46.0	2.0	42.0	10.0
Состав 2	25.0	12.5	52.0	10.5

Защитный эффект снижается при повышении температуры с 40 до 60 °С в среде с минерализацией 50937 мг/л для испытуемых составов.

Таблица 2
Эффективность защиты от углекислотной коррозии, %

Конц-я, мг/л	Минерализация среды 50937 мг/л			
	Т = 40 °С		Т = 60 °С	
	Состав 1	Состав 2	Состав 1	Состав 2
10	–	89	–	–
20	85	95	83	74
30	89	94	90	82
50	91	91	85	85
Конц-я, мг/л	Минерализация среды 18000 мг/л			
	Т = 40 °С		Т = 60 °С	
	Состав 1	Состав 2	Состав 1	Состав 2
10	92	–	91	87
20	96	88	92	94
30	88	91	94	91
50	91	90	–	–

С целью определения возможности использования полученных аминоксидов 3а,б в качестве ингибиторов парафиноотложения в нефтедобывающей промышленности их эффективность ингибирования изучена методом «холодного стержня» на примере нефти Абдуловского месторождения. Установлено, что 30% раствор амидов в MeOH ингибирует на 16% осаждение АСПО при дозировке 400 ppm (0.04%).

Таким образом, на основе рапсового масла и 2-[(2-аминоэтил)амино]этанола получены аминоксиды и 1-гидроксиэтил-2-алкенилимидазолины, применение которых в технологических составах при добыче и транспортировке нефти будет способствовать защите нефтепромыслового оборудования от коррозии и АСПО.

Экспериментальная часть

В работе использовали рапсовое масло (ООО «Заводоуковский маслозавод», ГОСТ 31759-2012), 2-[(2-аминоэтил)амино]этанол (Единая торговая система), бензол (Химсервис, марки «хч»), о-ксилол (Химсервис, марки «чда»), гексан (Химсервис, марки «ч»), катионит КУ-2-8 (Химсервис, «высший сорт»), хлорид натрия (Химсервис, марка «чда»), хлорид магния 6-водный (Химсервис, марка «чда»), натрий углекислый кислый (Химсервис, марка «хч»), а также ацетон (Химсервис, марка «осч»), метанол (Химсервис, марка «хч»).

Жирнокислотный состав рапсового масла определяли по ГОСТ 31665-2012 и ГОСТ 31663-201226,27 (табл. 3).

Таблица 3
Жирно-кислотный состав рапсового масла

Наименование		Содержание, в % от общей суммы
C16:0	Пальмитиновая кислота	6.56
C18:2	Линолевая кислота	56.24
C18:1	Олеиновая кислота	34.40
C18:0	Стеариновая кислота	2.79

Идентификацию полученных метиловых эфиров жирных кислот рапсового масла проводили с использованием библиотеки масс-спектров NIST 20 Mass Spectral Library²⁸ на газовом хромато-масс-спектрометре Agilent GC/MSD 5977B с хроматографическим разделением в потоке He со скоростью 1 мл/мин, делением потока 120:1, при температуре испарителя 300 °С на хроматографической колонке Agilent HP-5MS (30 м × 250 мкм × 0.25 мкм) с программированием температуры (50 °С, время выдержки 3 мин; 20 °С/мин до 300 °С, время выдержки 5 мин). Параметры MSD 5977B: режим сканирования, температура ионного источника 230 °С, диапазон масс 40-400 Да, задержка растворителя 4 мин. ТСХ-Анализ протекания реакции проводили на пластинках TLC Silica gel 60 F254 (Merck), элюент – петролейный эфир-этилацетат (3:2), проявитель – фосфорномолибденовая кислота.

Спектры ЯМР ¹H, ¹³C и ¹⁵N регистрировали на импульсном ЯМР спектрометре Bruker Avance III с рабочей частотой 500.13 МГц (¹H), 125.47 МГц (¹³C) и 50.58 МГц (¹⁵N) с использованием 5 мм датчика с Z-градиентом PABBO при постоянной температуре образца 298К в CDCl₃. Химические сдвиги в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C приведены в м.д. относительно внутреннего стандарта Me₄Si. Химические сдвиги в спектрах ЯМР ¹⁵N калибровали по методике χ-эталоны. Спектры ЯМР ¹H регистрировали в ходе 8 сканов со спектральной

шириной 10 кГц и 64К точек данных, что обеспечивает цифровое разрешение ~0.5 Гц (длительность 90-го импульса 11.5 мкс). Задержка между импульсными последовательностями устанавливалась для достижения полной релаксации и составляла 10 с. С целью увеличения цифрового разрешения применялось дополнение нулями и умножение Фурье-образа спектра на экспоненциальную функцию ($lb = 0.1$ Гц для ^1H и 1 Гц для ^{13}C). Спектры ЯМР ^{13}C с подавлением по протонам (WALTZ-16) регистрировали при следующих условиях: спектральное окно – 29.8 кГц, количество точек – 64К, длительность возбуждающего импульса (30°) – 3.2 мкс, релаксационная задержка – 2 с, количество проходов – 2048–4096. Редактирование спектров ЯМР ^{13}C проводилось на основании экспериментов DEPT-90 и DEPT-135. Длительность импульса регенерирующего поперечную намагниченность выбиралась 6 мкс (DEPT-90) и 9 мкс (DEPT-135), рефокусирующая задержка $1/2J = 3.5$ мс, 64К точки накоплены в течение 256 проходов, спектральное окно – 29.8 кГц, экспоненциальное уширение линий – 1 Гц. С целью определения интегральных интенсивностей углеродных сигналов регистрировали спектры ЯМР ^{13}C с обратной прерывистой развязкой от протонов (без ядерного эффекта Оверхаузера) при следующих условиях: спектральное окно – 29.8 кГц, количество точек – 16К (время накопления спада свободной индукции 0.28 с), 90° возбуждающий импульс длительностью 9.6 мкс, релаксационная задержка 20.0 с, количество проходов 512–2048.

Двумерные спектры регистрировали в стандартных режимах многоимпульсных последовательностей программного обеспечения прибора. Спектры $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ gsCOSY снимали со следующими параметрами: размер матрицы 4К на 512 эксп. при спектральном окне 6.0 кГц, при обработке использовалась синусоидально-колоколообразная взвешивающая функция для $F1$ и $F2$ проекций ($ssb = 2$). Спектры $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ gsHSQC регистрировали с задержкой $d4$, оптимизированной под наблюдение $J_{\text{CH}} = 145$ Гц, размер матрицы составил 4К на 512 эксп., 6.0 кГц для $F2$ -проекции и 27.7 кГц – для $F1$. Спектры $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ gsHMBC (размер матрицы 4К на 512 эксп., 6.0 кГц для $F2$ -проекции и 27.7 кГц – для $F1$) регистрировали с задержкой $d6 = 71.4$ мс ($\text{cnst}13 = 7$ Гц). При регистрации спектра $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ NOESY образец для удаления растворенного кислорода продули сухим аргонном в течение 10 мин перед проведением эксперимента. Для записи спектра $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ NOESY использовалась матрица 2К на 256 эксп. со спектральным окном 6.0 кГц, время смешения $d8 = 0.5$ с. Спектр $\{^1\text{H}, ^{15}\text{N}\}$

gsHSQC (размер матрицы 4К на 512 эксп., 6.0 кГц для $F2$ -проекции и 15.2 кГц – для $F1$) снимали с задержкой $d4$, оптимизированной под наблюдение $J_{\text{NH}} = 80$ Гц. Спектры $\{^1\text{H}, ^{15}\text{N}\}$ gsHMBC (размер матрицы 4К на 512 эксп., 6.0 кГц для $F2$ -проекции и 15.2 кГц – для $F1$) регистрировали с задержкой $d6 = 142.8$ мс ($\text{cnst}13 = 3.5$ Гц).

ИК спектры снимали на спектрометре Фурье «Nicolet iS 10» с математическим обеспечением «OMNIC» в интервале частот 400–4000 cm^{-1} .

Хромато-масс-спектры химической ионизации при атмосферном давлении (ХИАД) продуктов реакции получены на квадрупольном жидкостном хромато-масс-спектрометре Shimadzu LCMS-2010 EV (шприцевой ввод образца, раствор в ацетонитриле, элюент – ацетонитрил, скорость потока 0.1 мл/мин) в режиме регистрации положительных и отрицательных ионов при потенциале капилляра 4.5 и -3.5 кВ соответственно. Температура капилляра интерфейса 250 $^\circ\text{C}$, температура нагревателя 200 $^\circ\text{C}$, температура испарителя 230 $^\circ\text{C}$. Скорость потока небулизатора (распыляющего) газа (азот) 1.5 л/мин.

Эксперименты по коррозии проводили в соответствии с ГОСТ Р 9.905-2007 с использованием образцов углеродистой стали 20. В качестве минерализованной среды применяли водные растворы следующего ионного состава: $\text{Ca}^{2+} - 72$, $\text{Mg}^{2+} - 51$, $\text{Na}^+ - 6854$, $\text{Cl}^- - 10587$, $\text{HCO}_3^- - 436$ мг/л (общая минерализация 18000 мг/л) и $\text{Ca}^{2+} - 1621$, $\text{Mg}^{2+} - 195$, $\text{Na}^+ - 17885$, $\text{Cl}^- - 30701$, $\text{HCO}_3^- - 535$ мг/л (общая минерализация 50936 мг/л), приготовленные из солей CaCl_2 , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaCl и NaHCO_3 . Для вытеснения кислорода из минерализованной среды до начала эксперимента в течение 30 мин барботировали углекислый газ. Время эксперимента по коррозии составляло 6 ч.

Эффективность ингибирования амидами **3a,b** АСПО определяли методом «холодного стержня» ^{29, 30}. В две химические ячейки объемом по 200 мл наливали равные количества нефти Абдуловского месторождения. Наполненные ячейки помещали в водяную баню при температуре 40 $^\circ\text{C}$. 30%-ный раствор амидов (**3a,b**) в метаноле вводили в пробу нефти в количестве 400 ppm (0.04%). Далее, в ячейки погружали «холодные стержни» ($\varnothing 15$ мм, длина 110 мм, материал – нержавеющая сталь). Длина рабочей поверхности составляла 70 мм. «Холодный стержень» присоединялся к циркуляционному термостату-криостату. Устанавливали температуру «холодного стержня» 5 $^\circ\text{C}$ и выдерживали ее в течение 4 ч. Затем «холодные стержни» извлекали из ячеек и оставляли в поднятом положении в течение 20 мин. Расчеты эффективности реагентов (Z) проводили по формуле:

$$Z = (m_o - m_u) / m_o \cdot 100\%,$$

где m_o , m_u – масса сформировавшихся отложений (АСПО) в отсутствие ингибитора и в присутствии ингибитора, соответственно

Рапсовое масло. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 0.86-0.90 м (9H, $\text{H}_3\text{C}^{18\text{л}}$, $\text{H}_3\text{C}^{18\text{ол}}$), 1.24-1.38 м (46H, $\text{H}_2\text{C}^{4\text{л}}$ - $\text{H}_2\text{C}^{7\text{л}}$, $\text{H}_2\text{C}^{4\text{ол}}$ - $\text{H}_2\text{C}^{7\text{ол}}$, $\text{H}_2\text{C}^{15\text{л}}$ - $\text{H}_2\text{C}^{17\text{л}}$, $\text{H}_2\text{C}^{14\text{ол}}$ - $\text{H}_2\text{C}^{17\text{ол}}$), 1.57-1.63 м (6H, $\text{H}_2\text{C}^{3\text{л}}$, $\text{H}_2\text{C}^{3\text{ол}}$), 1.99-2.06 м (12H, $\text{H}_2\text{C}^{8\text{л}}$, $\text{H}_2\text{C}^{8\text{ол}}$, $\text{H}_2\text{C}_{11\text{ол}}$, $\text{H}_2\text{C}^{14\text{л}}$), 2.28 т (6H, $\text{H}_2\text{C}^{2\text{л}}$, $\text{H}_2\text{C}^{2\text{ол}}$), 2.75 т (2H, $\text{H}_2\text{C}^{11\text{л}}$), 4.12 дд (2H, $J^2=11.8$ Hz, $J^3=5.7$ Hz, H^b , H_2CO), 4.29 дд (2H, $J^2=11.8$ Hz, $J^3=4.1$ Hz, H^a , H_2CO), 5.25 тт (1H, $J^2=4.1$ Hz, $J^3=5.7$ Hz, HCO), 5.28-5.37 м (8H, $\text{HC}^{9\text{л}}$, $\text{HC}^{9\text{ол}}$, $\text{HC}^{10\text{л}}$, $\text{HC}^{10\text{ол}}$, $\text{HC}^{12\text{л}}$, $\text{HC}^{13\text{л}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 14.12 ($\text{C}^{18\text{л}}$), 14.16 ($\text{C}^{18\text{ол}}$), 22.63 ($\text{C}^{17\text{л}}$), 22.74 ($\text{C}^{17\text{ол}}$), 24.94 ($\text{C}^{3\text{ол}}$), 24.96 ($\text{C}^{3\text{л}}$), 25.66 ($\text{C}^{11\text{л}}$), 27.22 ($\text{C}^{8\text{л}}$, $\text{C}^{14\text{л}}$), 27.28 ($\text{C}^{8\text{ол}}$, $\text{C}^{14\text{ол}}$), 29.16-29.89 ($\text{C}^{4\text{л}}$ - $\text{C}^{7\text{л}}$, $\text{C}^{4\text{ол}}$ - $\text{C}^{7\text{ол}}$, $\text{C}^{15\text{л}}$, $\text{C}^{15\text{ол}}$), 31.55 ($\text{C}^{16\text{л}}$), 31.98 ($\text{C}^{16\text{ол}}$), 33.99 ($\text{C}^{2\text{л}}$), 34.23 ($\text{C}^{2\text{ол}}$), 62.12 (H_2CO), 69.11 (HCO), 127.93 ($\text{C}^{13\text{ол}}$), 128.03 ($\text{C}^{12\text{л}}$), 129.64 ($\text{C}^{10\text{ол}}$), 129.83 ($\text{C}^{9\text{ол}}$, $\text{C}^{10\text{л}}$), 129.96 ($\text{C}^{9\text{л}}$), 172.80 ($\text{C}^{1\text{ол}}$), 172.43 ($\text{C}^{1\text{л}}$).

Взаимодействие рапсового масла с 2-[(2-аминоэтил)амино]этанолом (2) в присутствии NaOH.

К 50 г (0.056 моль) рапсового масла добавили 17.3 г (0.166 моль) 2-[(2-аминоэтил)амино]этанола (1), нагрели до 100 °С и добавили 0.1 г NaOH (2.5 ммоль). Температуру реакционной смеси повысили до 120 °С и выдержали при этой температуре в течение 3 ч. Получили 61.8 г (98%) темно-желтоватой вязкой жидкости, представляющей собой смесь соединений **3a** и **3b** в соотношении 1:2.

(9Z)-N-{2-[(2-гидроксиэтил)амино]этил}октадец-9-енамид (**3a**). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 0.83 т (3H, CH_3), 1.17-1.61 м (22H, H_2C^3 - H_2C^7 , H_2C^{12} - H_2C^{17}), 1.95 м (4H, H_2C^8 , H_2C^{11}), 2.12 т (2H, H_2C^2), 2.72 м (4H, H_2CNCH_2), 3.31 кв (2H, CH_2O), 3.62 т (2H, CONCH_2), 3.99 уш.с (2H, OH, H_2CNHCH_2), 5.28 м (2H, $\text{HC}^9=\text{C}^{10}\text{H}$), 6.76 т. (1H, CONH). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 14.02 (C^{18}), 22.58 (C^{17}), 25.71 (C^3), 27.11 (C^8 , C^{11}), 29.10-29.66 (C^4 - C^7 , C^{12} - C^{15}), 31.81 (C^{16}), 36.57 (C^2), 38.85 (CONHCH_2), 48.58 ($\text{CONHCH}_2\text{CH}_2$), 51.02 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 60.49 (CH_2OH), 129.61 (C^9), 129.91 (C^{10}), 173.93 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^{15}N (δ , м.д.): 29.43 (NH), 113.93 (CONH). Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 369.3 (66) $[\text{M} + 1]^+$. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1639-1650.21 ($\text{C}=\text{O}$).

(9Z,12Z)-N-{2-[(2-гидроксиэтил)амино]этил}октадека-9,12-диенамид (**3b**). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 0.83 т (3H, CH_3), 1.17-1.61 м (16H, H_2C^3 - H_2C^7 , H_2C^{15} - H_2C^{17}), 1.99 м (4H, H_2C^8 , H_2C^{14}), 2.12 т (2H, H_2C^2), 2.71 м (2H, H_2C^{11}), 2.72

м (4H, H_2CNCH_2), 3.31 к (2H, CH_2O), 3.62 т (2H, CONCH_2), 3.99 уш.с (2H, OH, H_2CNHCH_2), 5.28 м (4H, $\text{HC}^9=\text{C}^{10}\text{H}$, $\text{HC}^{12}=\text{C}^{13}\text{H}$), 6.76 т (1H, CONH). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 13.98 (C^{18}), 22.47 (C^{17}), 25.54 (C^{11}), 25.21 (C^3), 27.11 (C^8 , C^{14}), 29.10-29.66 (C^4 - C^7 , C^{15}), 31.41 (C^{16}), 36.58 (C^2), 38.85 (CONHCH_2), 48.58 ($\text{CONHCH}_2\text{CH}_2$), 51.02 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 60.49 (CH_2OH), 127.80 (C^{12}), 127.97 (C^{10}), 129.90 (C^9), 130.12 (C^{13}), 175.95 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^{15}N (δ , м.д.): 29.43 (NH), 113.93 (CONH). Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 367.3 (100) $[\text{M} + 1]^+$. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1639-1650 ($\text{C}=\text{O}$).

Взаимодействие рапсового масла с 2-[(2-аминоэтил)амино]этанолом (2) в присутствии КУ-2-8.

К раствору 34.44 г (0.33 моль) 2-[(2-аминоэтил)амино]этанола (2) в 50 мл бензола (о-ксилола) добавили 1 г (1% мас.) КУ-2-8 и 64.69 г (0.073 моль) рапсового масла. Полученную смесь кипятили с насадкой Дина-Старка для удаления воды в течение 6 ч. Катализатор отфильтровали через бумажный фильтр. Фильтрат упарили при пониженном давлении.

При проведении реакции в бензоле получили 76.6 г (97%) вязкой жидкости коричневого цвета, представляющей собой смесь соединений **3a**, **3b**, **4a** и **4b** в соотношении 1 : 2 : 1.7 : 3.4.

В о-ксилоле получили 76.4 г (96%) вязкой жидкости коричневого цвета, представляющей собой смесь соединений **3a**, **3b**, **4a** и **4b** в соотношении 1 : 2 : 7.9 : 15.8.

Продукты реакции характеризовали в смеси методом ЯМР-спектроскопии, а их количественный состав определяли по соотношению площадей сигналов метиленовых протонов фрагментов CONHCH_2 и $=\text{NCH}_2$.

2-{2-[(8Z)-гептадец-8-ен-1-ил]-4,5-дигидро-1H-имидазол-1-ил}этан-1-ол (**4a**). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1.58 уш.м (2H, H_2C^2), 2.20 уш.м (2H, H_2C^1), 3.19 уш.м (2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.36 т (2H, $=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.50 т (2H, $=\text{NCH}_2$), 3.62 уш.м (2H, CH_2O), 3.99 уш.с. (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 26.63 (C^2), 27.64 (C^1), 49.01 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 50.01 ($=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 51.31 ($=\text{NCH}_2$), 59.25 (CH_2O), 168.0 ($\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^{15}N (ν , м.д.): 93.0 (N^1), 199.4 (N^3). Остальные сигналы совпадают с сигналами гептадец-8-ен-1-ильного радикала, входящего в структуру аминоамида (**3a**). Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 350.0 (72,3) $[\text{M} + 1]^+$. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1601.68 ($\text{C}=\text{N}$).

2-{2-[(8Z,11Z)-гептадека-8,11-диен-1-ил]-4,5-дигидро-1H-имидазол-1-ил}этан-1-ол (**4b**). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1.58 уш.м (2H, H_2C^2), 2.20 уш.м (2H, H_2C^1), 3.19 уш.м (2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.36 т (2H, $=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.50 т (2H, $=\text{NCH}_2$), 3.62 уш.м (2H, CH_2O), 3.99 уш.с. (1H, OH). Спектр

ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 26.63 (C^2), 27.64 (C^1), 49.01 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 50.01 ($=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 51.31 ($=\text{NCH}_2$), 59.25 (CH_2O), 168.0 ($\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^{15}N (δ , м.д.): 93.0 (N^1); 199.4 (N^3). Остальные

сигналы практически совпадают с сигналами гептадека-8,11-диен-1-ильного радикала, входящего в структуру аминоксида **3b**. Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 349.4 (100) $[\text{M}+1]^+$. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1601.68 ($\text{C}=\text{N}$).

Литература

1. Mehedi Sh., Tepe J. J. Recent advances in the synthesis of imidazolines (2009–2020) // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2020. – V.362, №20. – Pp.4189–4225.
2. Askari M., Aliofkhazraei M., Jafari R., Hamghalam P., Hajizadeh A. Downhole corrosion inhibitors for oil and gas production – a review // *Appl. Surf. Sci. Adv.* – 2021. – V.6. – 100128.
3. Kelland M.A. *Production Chemical for the Oil and Gas Industry*. – CRC Press, Taylor & Francis Group, 2014. – 412 p.
4. Даминов А.А., Рагулин В.В., Волошин А.И., Телин А.Г. Современная практика применения противокоррозионной защиты оборудования нефтедобывающих скважин // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2020. – V.6, №128. – С.30–44.
5. Xiangjun K., Chengduo Q., Weiyu F., Zupei L. Experimental and QSAR study on the surface activities of alkyl imidazoline surfactants // *J. Mol. Struct.* – 2018. – V.1156. – Pp.164–171.
6. Crouch R.D. Synthetic routes toward 2-substituted 2-imidazolines // *Tetrahedron*. – 2009. – V.65, №12. – Pp. 2387–2397.
7. Liu H., Du D-M. Recent Advances in the Synthesis of 2-Imidazolines and Their Applications in Homogeneous Catalysis // *Adv. Synth. Catal.* – 2009. – V.351, №4. – Pp.489–519.
8. Абутков А.В., Садретдинов И.Ф., Алябьев А.С., Арсланов А.К. Синтез производных 1,2-имидазолина – активной основы ингибитора коррозии. Комплексный подход к анализу имидазолинов на примере полученных соединений // Нефтегазовое дело. – 2012. – Т.10, №1. – С.180–184.
9. Бадикова А.Д., Галютдинова А.А., Кашаева С.Р., Кудашева Ф.Х., Цадкин М.А., Мортиков Е.С. Разработка технологии получения имидазолинов – ингибиторов коррозии // Нефтехимия. – 2016. – Т.56, №4. – С.419–424.
10. Аббасов В.М., Мамедбейли Э.Г., Амагалиева Д.Б., Эфендиева Л.М., Мамедова Н.М., Агазаде Е.Дж., Агамалиев З.З. Синтез производных имидазолинов на основе синтетических нефтяных кислот и их влияние на микробиологическую коррозию // Практика противокоррозионной защиты. – 2018. – Т.1, №87. – С.17–23.
11. Ismail A., Irshad H.M., Zeino A., Toor I.H. Electrochemical Corrosion Performance of Aromatic Functionalized Imidazole Inhibitor Under Hydrodynamic Conditions on API X65 Carbon Steel in 1M HCl Solution // *Arabian J. Sci. Eng.* – 2019. – V.44. – Pp.5877–5888.
12. Курзин А.В., Евдокимов А.Н., Павлова О.С., Голикова В.С. Синтез 2-алкил-3-бензил-2-имидазоллиновых солей на основе жирных кислот таллового масла // Химия растительного сырья. – 2010. – №2. – С.177–178.

References

1. Mehedi Sh., Tepe J. J. [Recent advances in the synthesis of imidazolines (2009–2020)]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2020, vol.362, no.20, pp.4189–4225.
2. Askari M., Aliofkhazraei M., Jafari R., Hamghalam P., Hajizadeh A. [Downhole corrosion inhibitors for oil and gas production – a review]. *Appl. Surf. Sci. Adv.*, 2021, vol.6, pp.100128.
3. Kelland M.A. [Production Chemical for the Oil and Gas Industry]. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2014, pp.412.
4. Daminov A.A., Ragulin V.V., Voloshin A.I., Telin A.G. *Sovremennaya praktika primeneniya protivokorroziionnoy zashchity oborudovaniya nefteobuyayushchikh skvazhin* [Current practice of anti-corrosion protection of oil well equipment]. *Problemy sbora, podgotovki i transporta nefi i nefteproduktov* [Problems of Gathering, Treatment and Transportation of Oil and Oil Products], 2020, vol.6, no.128, pp.30–44.
5. Xiangjun K., Chengduo Q., Weiyu F., Zupei L. [Experimental and QSAR study on the surface activities of alkyl imidazoline surfactants]. *J. Mol. Struct.*, 2018, vol.1156, pp.164–171.
6. Crouch R.D. [Synthetic routes toward 2-substituted 2-imidazolines]. *Tetrahedron*, 2009, vol.65, no.12, pp. 2387–2397.
7. Liu H., Du D-M. [Recent Advances in the Synthesis of 2-Imidazolines and Their Applications in Homogeneous Catalysis]. *Adv. Synth. Catal.*, 2009, vol.351, no.4, pp.489–519.
8. Abutkov A.V., Sadretdinov I.F., Alyabev A.S., Arslanov A.K. *Sintez proizvodnykh 1,2-imidazolina – aktivnoi osnovy ingibitora korrozii. Kompleksnyi podkhod k analizu imidazolinov na primere poluchennykh soedinenii* [Synthesis of 1,2-imidazoline derivatives – an active base of corrosion inhibitors. The complex approach to analysis of imidazoline on the example of the produced compounds]. *Neftegazovoe delo* [Petroleum Engineering], 2012, vol.10, no.1, pp.180–184.
9. Badikova A.D., Galyautdinova A.A., Kashaeva S.R., Kudashova F.Kh., Tsadkin M.A., Mortikov E.S. *Razrabotka tekhnologii polucheniya imidazolinov – ingibitorov korrozii* [Development of technology for obtaining imidazolines – corrosion inhibitors] *Neftekhimiya* [Petroleum Chemistry], 2016, vol.56, no.7, pp.651–656.
10. Abbasov V.M., Mamedbeyli E.H., Amagaliyeva D.B., Afandiyeva L.M., Mamedova N.M., Agazadeh E.D., Agamaliyev Z.Z. *Sintez proizvodnykh imidazolinov na osnove sinteticheskikh neftyanykh kislot i ikh vliyaniye na mikrobiologicheskuyu korroziyu* [Synthesis of the derivatives of imidazolins based on synthetic oil acids and their influence on the microbiological corrosion]. *Praktika protivokorroziionnoi zashchity* [Theory and Practice of Corrosion Protection], 2018, vol.1, no.87, pp.17–23.

13. Голубев И.Ю., Фахретдинов П.С., Романов Г.В., Добрынин А.Б., Хамидуллин Р.Ф. Синтез новых бисимидазолиновых соединений и их исследование в качестве ингибиторов коррозии в солянокислых водных средах // Нефтегазовое дело. – 2010. – №2. – С.13-24.
14. Попов Ю.В., Мохов В.М., Калитина И.И. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе XIII. Синтез 2-R-2-имидазолинов при катализе наночастицами меди и оксида железа // ЖОХ. – 2016. – Т.86, №2. – С.253-257.
15. Юсевич А.И., Цалко В.В., Осипенко Е.М., Куземкин Д.В. Синтез и свойства 2-алкил-1-(2-аминоэтил)-2-имидазолинов // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. – 2021. – Т.2, №247. – С.144-152.
16. Веролайнен И.В., Петрова В.Е., Темникова С.А. Синтез и свойства производных алкилимидазолинов // Вестн. ТвГУ. Серия: Химия. – 2014. – №1. – С.36-43.
17. Власова Л.И., Латыпова Д.Р., Л.А. Ахметьянова, Н.Н. Гибадуллина, А.А. Ратнер, А.Г. Телин, В.А. Докичев. Получение и гидрофобизирующие свойства гидрохлоридов N-[3-(диметиламино)пропил]амидов карбоновых кислот // ЖПХ. – 2017. – Т.90, №7. – С.890-895.
18. Тептерева Г.А., Пахомов С.И., Четвертнева И.А., Каримов Э.Х. и др. Возобновляемые природные сырьевые ресурсы, строение, свойства, перспективы применения // Изв. вузов. Хим. и хим. технология. – 2021. – Т.64, №9. – С.4-121.
19. Киреева Д.Р., Муфтеева Н.Т., Файзуллина С.С., Власова Л.И., Телин А.Г., Докичев В.А. Получение эфиров сахарозы и жирных кислот в присутствии модифицированных карбонатом цезия цеолитов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2022. – Т.65, №1. – С.92-100.
20. Мельник А.П., Чумак О.П., Малик С.Г., Хусанов А.Е. Исследование взаимодействия гидроксиэтилэтилендиамин с подсолнечным маслом // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2015. – Т.4, №6(76). – С.44-49.
21. Martinez-Palou R., De Paz G., Marin-Cruz J., Zepeda L.G. Synthesis of Long Chain 2-Alkyl-1-(2-hydroxyethyl)-2-imidazolines under Microwave in Solvent-Free Conditions // Synlett. – 2003. – V.12. – Pp.1847-1849.
22. Карпеева И.Э., Зорина А.В., Шихалиев Х.С. Синтез амидов жирных кислот подсолнечного масла // Вестн. ВГУ, Серия: Химия. Биология. Фармацевтика. – 2013. – №2. – С.39-41.
23. Маркин А.Н., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В. Нефтепромышленная химия: практическое руководство. – Владивосток: Дальнаука, 2011. – 288 с.
24. Shamsa A., Barmatov E., Hughes T.L., Hua Y., Neville A., Barker R. Hydrolysis of imidazoline based corrosion inhibitor and effects on inhibition performance of X65 steel in CO₂ saturated brine // J. Pet. Sci. Eng. – 2022. – V.208, Part B. – 109235. – Pp.1-12.
25. Wang B., Du M., Zhang J., Li C., Liu J., Liu H., Li R., Li Z. Corrosion inhibition of mild steel by the hydrolysate of an imidazoline-based inhibitor in CO₂-saturated solution // RSC Adv. – 2019. – V.9, №63. – Pp.36546-36557.
26. ГОСТ 31665-2012. Масла растительные и жиры животные. Получение метиловых эфиров жирных
11. Ismail A., Irshad H.M., Zeino A., Toor I.H. [Electrochemical Corrosion Performance of Aromatic Functionalized Imidazole Inhibitor Under Hydrodynamic Conditions on API X65 Carbon Steel in 1M HCl Solution]. *Arabian J. Sci. Eng.*, 2019, vol.44, pp.5877-5888.
12. Kurzin A.V., Evdokimov A.N., Pavlova O.S., Golikova V.S. *Sintez 2-alkenil-3-benzil-2-imidazolinievykh solei na osnove zhirnykh kislot tallovogo masla* [Synthesis of 2-Alkenyl-3-Benzyl-2-Imidazolinium Salts Based on Tall Oil Fatty Acids]. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya* [Plant chemistry], 2010, no.2, pp.177-178.
13. Golubev I.Y., Fakhretdinov P.S., Romanov G.V., Dobrynin A.B., Khamidullin R.F. *Sintez novykh bisimidazolinievykh soedinenii i ikh issledovanie v kachestve inhibitorov korrozii v solianokislykh vodnykh sredakh* [Synthesis new bisimidazolinium compounds and investigation the same as acid corrosion inhibitors]. *Neftgazovoe delo* [Petroleum Engineering], 2010, vol.2, pp.1-11.
14. Popov Yu.V., Mohov V.M., Kalitina I.I. [Colloid and nanosized catalysts in organic synthesis: XIII. Synthesis of 2-R-2-imidazolines catalyzed by copper and iron oxide nanoparticles]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2016, vol.86, no.2, pp.281-285.
15. Usevich A. I., Tsalko V. V., Asipionak K. M., Kuzemkin D. V. *Sintez i svoistva 2-alkil-1-(2-aminoetil)-2-imidazolinov* [Synthesis and properties of 2-alkyl-1-(2-aminoethyl)-2-imidazolines]. *Trudy BGTU. Ser. 2, Khimicheskie tekhnologii, biotekhnologii, geoekologiya* [Proceedings of BSTU, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology], 2021, vol.2, no.247, pp.144-152.
16. Verolaynen N.V., Petrova V.E., Temnikova S.A. *Sintez i svoistva proizvodnykh alkilimidazolinov* [Synthesis and properties of derivatives alkylimidazolinov]. *Vestn. TvGU. Seriya: Khimiya* [Vestnik TVGU. Series: Chemistry], 2014, no.1, pp.36-43.
17. Vlasova L.I., Latypova D.R., Gibadullina N.N., Dokichev V.A., Akhmet'yanova L.A., Ratner A.A., Telin A.G. [Preparation and hydrophobizing properties of carboxylic acid N-[3-(dimethylamino)propyl]amide hydrochlorides]. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2017, vol.90, no.7, pp.1102-1106.
18. Teptereva G.A., Pahomov S.I., Chetvertneva I.A., Karimov Je.H. etc. *Vozobnovliaemye prirodnye syr'evye resursy, stroenie, svoistva, perspektivy primeneniya* [Renewable natural raw materials. structure], properties, application prospects]. *Izv. vuzov. Khim. i khim. tekhnologiya* [ChemChemTech], 2021, vol.64, no.9, pp.4-121.
19. Kireeva D.R., Muftееva N.T., Fajzullina S.S., Vlasova L.I., Telin A.G., Dokichev V.A. *Poluchenie efirov sakharozy i zhirnykh kislot v prisutstvii modifitsirovannykh karbonatom tseziia tseolitov* [Production of esters of sucharose and fatty acids in the presence of zeolites modified with cesium carbonate]. *Izv. vuzov. Khim. i khim. tekhnologiya* [ChemChemTech], 2022, vol.65, no.1, pp.92-100.
20. Melnik A., Chumak O., Malik S., Khusanov A. *Issledovaniye vzaimodeystviya gidroksietiletilendiamina s podsolnechnym maslom* [Investigation of interaction of aminoethylethylenediamine with sunflower oil]. *Vostochno-yevropeyskiy zhurnal peredovykh tekhnologiy* [Eastern-European Journal of Enterprise Technologies], 2015, vol.4, no.6(76), pp.44-49.
21. Martinez-Palou R., De Paz G., Marin-Cruz J., Zepeda L.G. [Synthesis of Long Chain 2-Alkyl-1-(2-

- кислот. – М.: Изд-во стандартов, 2014. Электронный ресурс: <https://docs.cntd.ru/document/1200104357>.
27. ГОСТ 31663-2012. Масла растительные и жиры животные. Определение методом газовой хроматографии массовой доли метиловых эфиров жирных кислот. – М.: Изд-во стандартов, 2014. Электронный ресурс: <https://docs.cntd.ru/document/1200104486>.
 28. The NIST 20 Mass spectral library. Электронный ресурс: <https://www.sisweb.com/software/ms/nist.htm> (дата обращения 25.11.2021).
 29. Шадрина П.Н., Волошин А.И., Ленченкова Л.Е., Мочалкин Д.С. Методология подбора реагентов для ингибирования высокопарафинистых нефтей // Нефтегазовое дело. – 2016. – Т.14, №4. – С.64-68.
 30. Фарлеева А.Ф., Гараскина М.Н., Сидоров Г.М., Грохотова Е.В., Габдулхаков Р.Р. Комплексные ингибиторы для удаления асфальто-смолистых и парафиновых отложений // Фундаментальные исследования. – 2017. – Т.4, №2. – С.297-304.
 - hydroxyethyl)-2-imidazolines under Microwave in Solvent-Free Conditions]. *Synlett*, 2003, vol.12, pp.1847-1849.
 22. Karpeeva I.E., Zorina A.V., Shikhaliev Kh.S. *Sintez amidov zhirnykh kislot podsolnechnogo masla* [Synthesis of amides of fatty acid sunflower oil]. *Vestn. VGU, Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsevtika* [Proceeding of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy], 2013, no.2, pp.39-41.
 23. Markin A.N., Nizamov R.E., Sukhoverkhov S.V. *Neftepromyslovaya khimiya: prakticheskoe rukovodstvo* [Production chemistry: Guidance Manual]. *Neftepromyslovaya khimiya: prakticheskoe rukovodstvo* [Vladivostok: Dalnauka], 2011, pp-288.
 24. Shamsa A., Barmatov E., Hughes T.L., Hua Y., Neville A., Barker R. [Hydrolysis of imidazoline based corrosion inhibitor and effects on inhibition performance of X65 steel in CO₂ saturated brine]. *J. Pet. Sci. Eng.*, 2022, vol.208, Part B, 109235. pp.1-12.
 25. Wang B., Du M., Zhang J., Li C., Liu J., Liu H., Li R., Li Z. [Corrosion inhibition of mild steel by the hydrolysate of an imidazoline-based inhibitor in CO₂-saturated solution]. *RSC Adv*, 2019, vol.9, no.63, pp.36546-36557.
 26. GOST 31665-2012. *Masla rastitel'nye i zhiry zhivotnye. Poluchenie metilovykh efirov zhirnykh kislot* [Vegetable oils and animal fats. Preparation of methyl esters of fatty acids]. Moscow, Standards Publishing House, 2014.
 27. GOST 31663-2012. *Masla rastitel'nye i zhiry zhivotnye. Opredelenie metodom gazovoi khromatografii massovoi doli metilovykh efirov zhirnykh kislot* [Vegetable oils and animal fats. Determination of methyl esters of fatty acids by gas chromatography method]. Moscow, Standards Publishing House, 2014.
 28. The NIST 20 Mass spectral library. Available at: <https://www.sisweb.com/software/ms/nist.htm> (accessed 25 November, 2021).
 29. Shadrina P.N., Voloshin A.I., Lenchankova L.E., Mochalkin D.S. *Metodologiya podbora reagentov dlya ingibirovaniya vysokoparafinistykh neftei* [Methodology of selection of reagents for inhibition highly paraffin oil]. *Neftegazovoe delo* [Petroleum Engineering], 2016, vol.14, no.4, pp.64-68.
 30. Farleeveva A.F., Garaskina M.N., Sidorov G.M., Grokhotova E.V., Gabdulkhakov R.R. *Kompleksnye inhibitory dlya udaleniya asfal'to-smolistykh i parafinovykh otlozhenii* [Integrated inhibitors for removing asphalt and paraffin sediments tarry]. *Fundamental'nye issledovaniya* [Fundamental research], 2017, vol.4, no.2, pp.297-304.

С. Р. Сахибгареев (асп.)¹, М. А. Цадкин (д.т.н., проф.)², А. Д. Бадикова (д.т.н., проф., зав.каф.)¹,
Ш. Н. Бикбулатов (магистрант)¹, С. Н. Матюшкин (студ.)¹, В. Д. Новикова (студ.)¹

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ МАЗУТА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ МЕТАЛЛХЛОРИДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра физической и органической химии
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: samat.sax2014@yandex.ru

² Башкирский государственный университет,
кафедра высокомолекулярных соединений и общей химической технологии
450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди; 32 к.3, e-mail: tsadkin@yandex.ru

S. R. Sakhibgareev¹, M. A. Tsadkin², A. D. Badikova¹,
S. N. Bikbulatov¹, S. N. Matyushkin¹, V. D. Novikova¹

CATALYTIC CRACKING OF HEAVY PETROLEUM RAW MATERIALS ON ZEOLITE-CONTAINING CATALYSTS PROMOTED BY METAL CHLORIDE ADDITIVES

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: samat.sax2014@yandex.ru
Bashkir State University

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

Рассмотрены закономерности протекания процесса каталитического расщепления мазута западно-сибирской нефти в присутствии новой каталитической системы, где активным компонентом является металлхлоридный комплекс тетрахло-феррата натрия (NaFeCl_4) нанесенный на глубоко-декатонированный цеолит HYmm с иерархической структурой: микро-, мезо-, макропористый, выступающей в качестве носителя. Процесс проводился в реакторе периодического действия при атмосферном давлении. Исследованию подвергались характеристики пористых структур и физико-химические свойства катализаторов, выходы газообразных и жидких углеводородов, образование поверхностного кокса в зависимости от температуры при постоянной объемной скорости подачи сырья. Экспериментально получены данные по каталитическому расщеплению мазута западно-сибирской нефти в интервале температур от 450 до 550 °C при объемной скорости подачи 1 ч⁻¹, в ходе чего было выявлено, что при увеличении температуры проведения процесса на 50 °C наблюдается увеличение выхода низших олефинов состава C₂–C₄ от 8.0 до 14.3 % мас., соответственно. Образование поверхностного кокса с возрастанием температуры от 450 до 550 °C изменяется незначительно, на 0.7% мас.

The article discusses the regularities of the process of catalytic splitting of West Siberian oil fuel oil in the presence of a catalytic system, where the active component is a metal chloride complex of sodium tetrachloroferrate (NaFeCl_4) deposited on a deep-decanted zeolite HYmm with a hierarchical structure: micro-, meso-, macroporous, acting as a carrier. The process was carried out in a batch reactor at atmospheric pressure. The characteristics of the porous structure and composition of catalysts, the yields of gaseous and liquid hydrocarbons, the formation of surface coke depending on temperature at a constant volumetric feed rate were studied. Experimental data were obtained on the catalytic splitting of West Siberian oil fuel oil in the temperature range from 450 to 550 °C at a volumetric feed rate of 1 h⁻¹, during which it was revealed that with an increase in the temperature of the process by 50 °C, an increase in the yield of lower olefins of the composition C₂–C₄ from 8.0 to 14.3 % by weight is observed, respectively. The formation of surface coke with an increase in temperature from 450 to 550 °C varies slightly by 0.7% by weight.

Дата поступления 03.06.22

Ключевые слова: дифференциальный термический анализ; каталитическое расщепление; мазут западно-сибирской нефти; низшие олефины; светлые углеводороды; сканирующая электронная микроскопия; хлорферратный комплекс.

Key words: catalytic splitting; chloroferrate complex; differential thermal analysis; fuel oil of West Siberian oil; light hydrocarbons; lower olefins; scanning electron microscopy.

В настоящее время одной из важных проблем отечественной нефтеперерабатывающей отрасли является увеличение глубины переработки нефти с получением компонентов моторных топлив и сырья для нефтехимии. Данная проблема может быть решена за счет разработки качественных процессов и технологий, необходимых для современного уровня развития нефтехимической промышленности.

Каталитический крекинг является одним из важнейших многотоннажных процессов современной нефтепереработки. Он позволяет получать моторные топлива и нефтехимическое сырье из тяжелого нефтяного сырья различного качества. Постоянно растущий спрос на моторные топлива и другие продукты каталитического крекинга, а также ограниченные ресурсы сырья вызывают необходимость интенсификации процесса. В развитых странах основными направлениями интенсификации каталитического крекинга являются разработка высокоэффективных каталитических систем^{1–6}.

В работах^{7–11} приводятся различные методы модифицирования цеолитных структур с целью увеличения кислотности катализатора и повышения каталитической активности цеолитов. Одним из распространенных методов активации поверхности цеолитов за счет повышения ее кислотности является ионный обмен^{8–12}.

Несомненный интерес вызывает модифицирование поверхности носителей путем закрепления на ней активных металлических центров и комплексных соединений^{2, 12–15}. Этот путь является одним из перспективных методов обработки цеолитсодержащих катализаторов с регулируемой кислотностью и в значительной мере повышает активность катализатора в термокаталитической деструкции тяжелого нефтяного сырья.

Таким образом, увеличение глубины переработки нефти достигается за счет разработки и внедрения новых усовершенствованных технологий переработки, а также применения новых активных и селективных каталитических систем.

Целью работы является изучение характеристик пористых структур и физико-химических свойств катализаторов; закономерностей активности металлхлоридного катализатора в условиях изменения температур процесса каталитического расщепления мазута западно-сибирской нефти с получением газообразных и жидких углеводородов.

Материалы и методы исследования

Приготовление модифицированных цеолитсодержащих металлхлоридных катализаторов на основе электрофильной добавки.

Для проведения каталитического расщепления мазута западно-сибирской нефти использовался цеолитсодержащий катализатор H_Ymm с активной металлхлоридной добавкой тетрахлорферрата натрия (NaFeCl₄).

Для приготовления активной добавки катализатора в колбу с перемешивающим устройством помещалась солевая смесь, порции реактивов NaCl и FeCl₃ в соотношении, которое соответствует составу бинарных эвтектик. Используемые реактивы соответствовали квалификации «химически-чистый», где содержание основных компонентов составляет более 99.0%.

Спекание солей NaCl и FeCl₃, взятых в стехиометрическом соотношении, проводилось в течение 15–20 мин при температуре 330±1 °C с получением двойной соли NaCl·FeCl₃. После достижения однородности расплав считался готовым для модифицирования поверхности цеолитного носителя. Полученная активная добавка наносилась в виде расплава на предварительно прокаленный (при температуре 350 °C) гранулированный цеолитный носитель – глубокодекатонированный цеолит Y высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой: микро-, мезо-, макропористый (H_Ymm).

Методы исследования физико-химических свойств катализатора

Метод эксикатора³, который основан на определении полного насыщения цеолита паром адсорбата (основные: вода, бензол или *n*-гептан) в стандартных условиях испытаний (20 °C и $P/P_0 = 0.7–0.8$). Часть образца массой 0.2–0.3 г дегидратировали в муфельной печи при температуре 400–450 °C в течение 2–3 ч, после чего помещали в эксикатор, где поддерживалась определенная концентрация водяного пара (или бензола / *n*-гептана). Образцы находились в эксикаторе на протяжении 48 ч. Для изучения кинетики достижения равновесной адсорбционной емкости образца по водяному пару, бензолу или *n*-гептану его взвешивали через 2, 4, 6, 8, 12 и 24 ч.

Морфологию и размер кристаллов металлхлоридного катализатора изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой

эмиссией (FE-SEM) на сканирующем электронном микроскопе Hitachi Regulus SU8220. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ.

Анализ термической стабильности опытного металлхлоридного катализатора проводили на установке Thermoscan-2, предназначенной для определения температур и оценки теплоты фазовых переходов и других процессов, связанных с выделением или поглощением тепла, а также для определения температуры и величины потери веса образцов в процессе нагрева (до 1000 °С).

Методика проведения каталитического крекинга

Сырьем термокаталитической деструкции был выбран мазут западно-сибирской нефти с установки АВТЗ, 4 цеха №2 НУНПЗ.

Каталитическую деструкцию мазута проводили на опытной установке (рис. 1) в реакторе проточного типа с объемом обогреваемой зоны 200 см³.

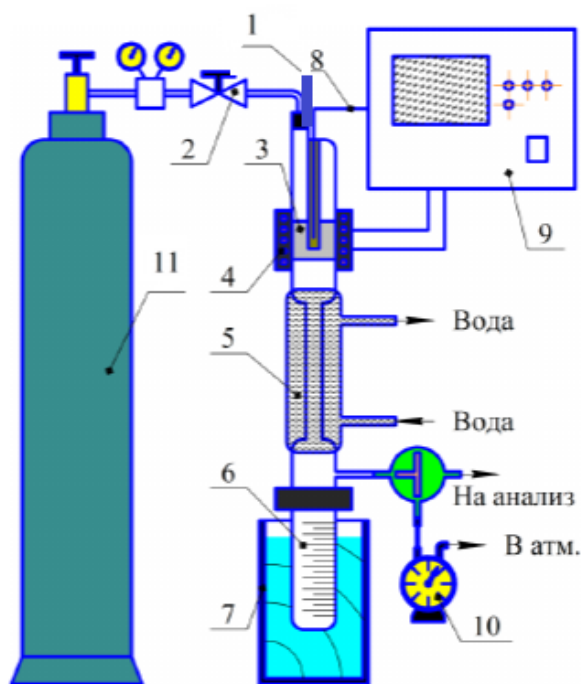


Рис. 1. Экспериментальная установка для деструктивно-каталитической переработки в проточной системе: 1 – система ввода тяжелого нефтяного сырья; 2 – редуктор; 3 – реактор; 4 – электрическая печь; 5 – водяной холодильник; 6 – сборник дистиллята; 7 – сосуд для конденсации газообразных веществ; 8 – терморегулятор ТК-4к; 9 – газосчетчик барабанный ГСБ-400; 10 – газосчетчик; 11 – баллон с инертным газом

Из мерной сырьевой емкости с помощью перистальтического насоса типа РР-2-1Б сырье подавали в печь предварительного нагрева, откуда оно поступало в верхнюю часть реактора со стационарным слоем катализатора. Обогрев реакционной

зоны осуществлялся с помощью лабораторной трубчатой печи РТФ 12/50/250. Контроль температуры осуществляли с помощью термпар 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.

В сборнике сепаратора, помещенном в сосуд со льдом, собирались жидкие продукты реакции. С помощью газового счетчика ГСБ-400 измерялся объем отходящих газов. Отбор газовой пробы на анализ осуществлялся с помощью крана-дозатора.

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 табл. 1 приведен состав мазута западно-сибирской нефти.

Таблица 1
Групповой углеводородный состав смеси нефтяных остатков

Углеводороды	Содержание, % мас.
Парафино-нафтеновые	23.8
Легкие ароматические	18.4
Средние ароматические	6.2
Тяжелые ароматические	28.0
Смоли	20.9

Анализ состава исходного сырья показал, что используемый в исследовании мазут значительно обогащен тяжелыми ароматическими и смолистыми веществами.

Используемый в термокаталитическом расщеплении мазута цеолитсодержащий катализатор (НУmm + 5% тетрахлорферрата натрия) представляет собой гранулированные частицы размерами 1×3 мм.

В табл. 2 представлены характеристики пористых структур исходного цеолита (без активной модифицирующей добавки) и модифицированного металлхлоридного катализатора с 5%-ной активной добавкой. Полученные результаты показывают, что в линейке полученных катализаторов наблюдается уменьшение суммарного объема пор (микро-, мезо- и макропор) при переходе от чистого образца НУmm к обработанному образ-

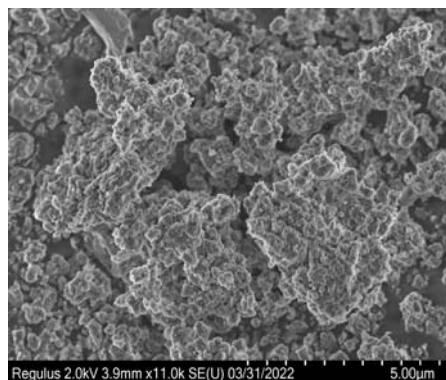
цу HYmm + 5% активной добавки, что составляет изменение от 0.59 см³/г до 0.57 см³/г, соответственно.

Таблица 2

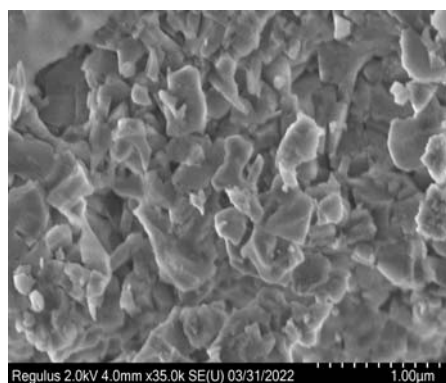
Характеристики пористой структуры образцов цеолита HYmm

№ п/п	Образец	V _{микро} , см ³ /г	V _г , см ³ /г	D _ф , нм
1	HYmm	0.27	0.59	12.5
2	HYmm + 5% активной добавки	0.24	0.57	11.8

На рис. 2 приведены данные СЭМ для образца катализатора HYmm + 5% активной добавки. Видно, что поверхность цеолитсодержащего модифицированного металлхлоридного катализатора представляет собой в основном псевдосферические агрегаты размером примерно от 5 до 6 мкм, состоящие из нанокристаллов кубической формы с размерами 200–300 нм, но в то же время некоторые кристаллы образца, имеющие размеры от 1 до 2 мкм, представляют собой сростки тонких пластин.



а



б

Рис. 2. Снимки СЭМ образца катализатора HYmm + 5% активной добавки: а – 11-ти тысячное увеличение; б – 35-ти тысячное увеличение

Согласно термогравиметрическим кривым, представленным на рис. 3 установлено, что в ходе дериватографического исследования обнаруживается крайне незначительная потеря массы в температурном интервале от 200 °С и выше, что

свидетельствует о возможности использования данной каталитической системы в высокотемпературных условиях термокаталитического расщепления без явлений глубокого разрушения ее структуры. Несущественная начальная потеря массы связана с удалением остатков адсорбционной влаги. Далее вплоть до температуры 1000 °С потери массы практически не наблюдается.

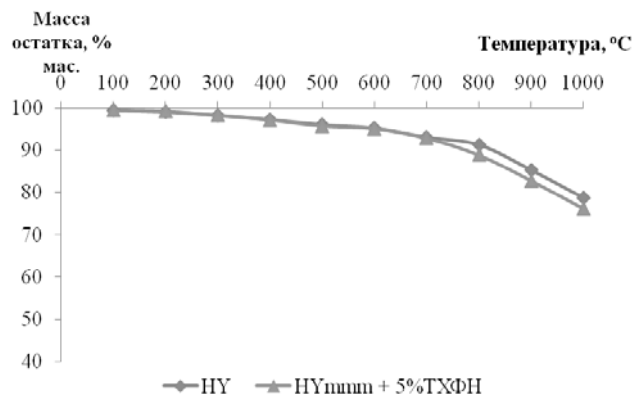


Рис. 3. Термогравиметрические кривые образцов цеолитов HYmm и HYmm + 5% активной добавки

В табл. 3 представлены результаты каталитического крекинга мазута западно-сибирской нефти в интервале температур от 450 до 550 °С при постоянной объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹.

Таблица 3

Экспериментальные результаты

Температура, °С	450	500	550
Выход газообразных продуктов, % мас.	20.1	29.3	41.8
Состав газообразной фракции, % мас.			
CH ₄	2.5	3.8	4.7
CO ₂	-	0.1	сл
C ₂ H ₄	3.5	5.2	6.6
C ₂ H ₆	2.8	4.6	6.1
H ₂ S	0.5	0.3	0.4
C ₃ H ₆	3.2	4.8	6.9
C ₃ H ₈	2.7	2.5	5.7
изо-C ₄ H ₁₀	2.2	2.1	3.0
Σизо, α-C ₄ H ₈	1.1	2.9	4.2
н-C ₄ H ₁₀	1.4	1.6	1.2
транс-C ₄ H ₈	0.2	0.9	1.7
цис-C ₄ H ₈	-	0.5	1.3
ΣC ₂ -C ₄ олефинов, % мас.	8.0	14.3	20.7
ΣC ₄ олефинов, % мас.	1.6	4.3	7.2
Выход жидких продуктов, % мас.	75.8	66.0	52.8
Выход светлых фр.нк... 350 °С, % мас.	41.2	35.7	30.4
Состав жидких продуктов, % мас.			
Бензин	8.4	7.5	7.1
КГФ	32.8	28.2	23.3
Кокс, % мас.	4.1	4.7	5.4

Из полученных экспериментальных значений выходов основных продуктов процесса следует, что каталитический крекинг протекает более интенсивно в интервале температур от 500 до 550 °С. При повышении температуры процесса с 450 до 500 °С наблюдается резкое увеличение выхода легких ненасыщенных углеводородов состава C₂–C₄ от 8.0 до 14.3 % мас., соответственно. В этом же интервале температур обнаруживается

незначительное снижение выхода бензиновой фракции на 0.4% мас., а выход светлых углеводородов уменьшается на 5.3% мас.

Выход керосино-газойлевой фракции (КГФ) неуклонно снижается по мере роста температуры, что объясняется переходом в относительно жесткие температурные режимы каталитического расщепления, сопровождающегося при температуре 550 °С ростом газообразования до 41.8% мас.

Литература

1. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х. Синтез и свойства наноразмерных систем – эффективных катализаторов гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья // Нефтехимия. – 2014. – Т.54, №5. – С.327-351.
2. Иванова А.С., Корнеева Е.В., Бухтиярова Г.А., Нуждин А.Л. Гидрокрекинг вакуумного газойля в присутствии нанесенных Ni-W-катализаторов // Кинетика и катализ. – 2011. – Т.52, №3. – С.457-469.
3. Meng X., Xu C., Gao J., Zhang Q. Effect of catalyst to oil weight ratio on gaseous product distribution during heavy oil catalytic pyrolysis // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 2004. – №43(8). – С.65-70.
4. Ershov D.S., Khafizov A.R., Mustafin I.A. et al. Current state and development trends of the catalytic cracking process // Fundamental research. – 2017. – №12. – С.282-285.
5. 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. – С.663-669.
6. Lappas A.A., Iatridis D.K., Papapetrou M.C. et al. Feedstock and catalyst effects in fluid catalytic cracking - Comparative yields in bench scale and pilot plant reactors // Chemical Engineering Journal. – 2015. – №278. – С.140-149.
7. Nefedov B.K., Radchenko E.D., Aliev R.R. Catalysts of deep oil refining processes. – Moscow: Khimiya, 1992, 224 p.
8. Naranov E., Gerzeliev I., Dementev K., Kolesnichenko N.V. The Role of Zeolite Catalysis in Modern Petroleum Refining: Contribution from Domestic Technologies // Petroleum Chemistry. – 2019. – V.59, № 3. – Pp.247-261.
9. 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.
10. Сахибгареев С.Р., Цадкин М.А., Бадикова А.Д., Батраева О.А., Осипенко Е.В. Высокотемпературная каталитическая деструкция мазута на модифицированном катализаторе на основе хлоридов металлов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2020. – №10. – С.12-14.
11. Мирский Я.В., Дорогочинский А.З., Злотченко В.Н., Мегедь Н.Ф. Синтетические цеолиты и их применение в нефтепереработке и нефтехимии.

References

1. Khadzhiev S.N., Kadiev K.M., Kadieva M.K. *Sintez i svoystva nanorazmernykh sistem – effektivnykh katalizatorov gidrokonversii tyazhelogo neftyanogo syr'ya* [Synthesis and properties of nanoscale systems - effective catalysts for the hydroconversion of heavy oil feedstock]. *Neftekhimiya* [Petrochemistry], 2014, no. 54(5), pp. 327-351.
2. Ivanova A.S., Korneeva E.V., Bukhtiyarova G.A., Nuzhdin A.L., Budneva A.A., Prosvirin I.P., Zaikovskii V.I., Noskov A.S. [Hydrocracking Of Vacuum Gas Oil In The Presence Of Supported Nickel-Tungsten Catalysts]. *Kinetics and Catalysis*, 2011, vol.52, no.3, pp.446-458.
3. Meng X., Xu C., Gao J., Zhang Q. [Effect of catalyst to oil weight ratio on gaseous product distribution during heavy oil catalytic pyrolysis]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2004, no.43(8), pp.65-70.
4. Ershov D.S., Khafizov A.R., Mustafin I.A. et al. [Current state and development trends of the catalytic cracking process]. *Fundamental research*, 2017, no.12, pp.282-285.
5. 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.
6. Lappas A.A., Iatridis D.K., Papapetrou M.C. et al. [Feedstock and catalyst effects in fluid catalytic cracking - Comparative yields in bench scale and pilot plant reactors]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, no.278, pp.140-149.
7. Nefedov B.K., Radchenko E.D., Aliev R.R. [Catalysts of deep oil refining processes]. Moscow, Khimiya Publ., 1992, 224 p.
8. Naranov E., Gerzeliev I., Dementev K., Kolesnichenko N.V. [The Role of Zeolite Catalysis in Modern Petroleum Refining: Contribution from Domestic Technologies]. *Petroleum Chemistry*, 2019, vol.59, no. 3, pp.247-261.
9. Sakhibgareev S. R., Tsadkin M. A., Badikova A.D., Osipenko E. V. *Nekotorye zakonomernosti destruktivno-kataliticheskoy pererabotki neftyanogo 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.
10. 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*

- Цеолитные катализаторы и адсорбенты // Грозный: ЦНИИТЭнефтехим, 1967.– 90 с.
12. Бадикова А.Д., Цадкин М.А., Сахибгареев С.Р., Гумерова Э.Ф., Рулло А.В. Каталитический крекинг мазута на цеолитсодержащем ферратном катализаторе // Химия и технология топлив и масел.– 2022.– №3 (631).– С.43-47.
 13. 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 // Баш. хим. ж.– 2021.– Т.28, №3.– С.65-69.
 14. Сахибгареев С.Р., Цадкин М.А., Бадикова А.Д., Осипенко Е.В., Абдрахманов Б.А., Мустафин А.Г. Окислительная регенерация модифицированных металлхлоридных катализаторов // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело.– 2021.– №6.– С.158-172.
 15. Sakhibgareev S.R., Tsadkin M.A., Badikova A.D., Gumerova E.F. Catalysts for destruction of hydrocarbon raw materials based on barium chloride // Известия вузов. Химия и химическая технология.– 2022.– Т.65, №9.– С.64-73.
 - [High-temperature catalytic destruction of fuel oil on a modified catalyst based on metal chlorides]. *Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tekhnicheskie dostizheniya i peredovoy opyt* [Oil refining and petrochemistry. Scientific and technical achievements and best practices], 2020, no.10, pp.12-14.
 11. Mirsky Y.V., Dorogochinsky A.Z., Zlotchenko V.N., Meged N.F. *Sinteticheskie ceolity i ih primeneniye v neftepererabotke i neftekhimii. Ceolitnye katalizatory i adsorbenty* [Synthetic zeolites and their application in oil refining and petrochemistry. Zeolite catalysts and adsorbents]. Groznyi, TSNIITeneftkhim Publ., 1967, 90 p.
 12. Badikova A.D., Tsadkin M. A., Sakhibgareev S. R., Gumerova E. F., Rullo A.V. *Kataliticheskiy krekning mazuta na ceolitsoderzhashchem ferratnom katalizatore* [Catalytic cracking of fuel oil on a zeolite-containing ferrate catalyst]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and technology of fuels and oils], 2022, no.3(631), pp.43-47.
 13. Sakhibgareev S. R., Badikova A. D., Tsadkin M. A., Osipenko E. V., Burkhanova V.V., Abdrakhmanov B.A., Gumerova E. F. *Kataliticheskaya pererabotka dienovogo uglevodoroda v srede rasplavlennogo katalizatora* [Catalytic processing of a diene hydrocarbon in a molten catalyst medium]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2021, vol.28, no.3, pp.65-69.
 14. Sakhibgareev S. R., Tsadkin M. A., Badikova A. D., Osipenko E. V., Abdrakhmanov B.A., Mustafin A.G. *Okislitel'naya regeneratsiya modifitsirovannykh metall-khlordnykh katalizatorov* [Oxidative regeneration of modified metal chloride catalysts]. *Elektronnyy nauchnyy zhurnal Neftgazovoe delo* [The online edition «Oil and Gas Business»], 2021, no.6, pp.158-172.
 15. Sakhibgareev S.R., Tsadkin M.A., Badikova A.D., Gumerova E.F. [Catalysts for destruction of hydrocarbon raw materials based on barium chloride]. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [ChemChemTech], 2022, vol.65, no.9, pp.64-73.

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

**АЛКИЛИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА ИЗОПРОПАНОЛОМ
НА КАТИОННЫХ ФОРМАХ ЦЕОЛИТА ТИПА ZSM-5***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

**ALKYLATION OF TOLUENE WITH ISOPROPANOL
ON CATIONIC FORMS OF ZSM-5 ZEOLITE***Baku State University**23, Z. Khalilova Str., Baku, AZ1148, Azerbaijan Republic; e-mail: nigaramirova@yandex.ru*

В проточной установке со стационарным слоем катализатора в присутствии водорода изучено влияние природы ионнообменного катиона (Ba^{2+} , Zn^{2+} , Y^{3+} , Yb^{3+} , La^{3+}) на кислотные и каталитические свойства цеолита ZSM-5 в алкилировании толуола изопропанолом в интервале температур 300–350 °С. Установлено, что активность и селективность катализаторов по *пара*-изопропилтолуолу (4-ИПТ) определяется природой, размером и поляризующим действием катионов, а также их кислотными свойствами. Катализаторы с более крупными катионами обладают более высокой селективностью по 4-ИПТ. С ростом поляризующего действия катионов происходит возрастание активности катализатора. По возрастанию активности в зависимости от природы катиона катализаторы располагаются в ряд: $\text{Y-HZSM-5} > \text{Yb-HZSM-5} > \text{La-HZSM-5} > \text{Zn-HZSM-5} > \text{Ba-HZSM-5}$. Наиболее высокую селективность (61.3%) по 4-ИПТ и низкую активность (конверсия толуола 13.5% мас.) проявляет Ba-ZSM-5 , обладающий незначительной концентрацией брэнстедовских кислотных центров. Среди катализаторов, содержащих катионы La^{3+} , Y^{3+} , Yb^{3+} и Zn^{2+} , наиболее высокую селективность по 4-ИПТ (51.5%) проявляет образец, модифицированный La^{3+} . Показано, что возрастание активности и селективности катализаторов по 4-ИПТ связано также определенным соотношением средних и сильных кислотных центров и образованием льюисовских кислотных центров в результате их модифицирования многозарядными катионами.

Ключевые слова: алкилирование; изопропилтолуолы; изопропанол; параселективность; цеолит ZSM-5.

The products of alkylation of toluene with propylene and isopropanol, *m*- and *p*-isopropyltoluenes, are widely used in the production of cresols, drugs, perfumes and other valuable organic products¹. The Friedel-Crafts alkylation reaction of aromatic

The influence of the nature of the ion-exchange cation (Ba^{2+} , Zn^{2+} , Y^{3+} , Yb^{3+} , La^{3+}) on the acidic and catalytic properties of ZSM-5 zeolite in the alkylation of toluene with isopropanol in the temperature range of 300–350 °C was studied in a flow-through installation with a stationary catalyst bed in the presence of hydrogen. It has been established that the activity and selectivity of catalysts for *para*-isopropyltoluene (4-IPT) is determined by the nature, size, and polarizing effect of cations, as well as their acidic properties. Catalysts with larger cations have higher selectivity for 4-IPT. With an increase in the polarizing effect of cations there is an increase in the activity of the catalyst. According to the increase in activity, depending on the nature of the cation, the catalysts are arranged in a row: $\text{Y-HZSM-5} > \text{Yb-HZSM-5} > \text{La-HZSM-5} > \text{Zn-HZSM-5} > \text{Ba-HZSM-5}$. The highest selectivity (61.3%) for 4-IPT and low activity (toluene conversion 13.5 wt.%) is exhibited by Ba-ZSM-5 , which has an insignificant concentration of Brønsted acid sites. Among the catalysts containing La^{3+} , Y^{3+} , Yb^{3+} cations and Zn^{2+} , the highest selectivity for 4-IPT (51.5%) is exhibited by the sample modified with La^{3+} . It has been established that an increase in the activity and selectivity of catalysts for 4-IPT is also associated with a certain ratio of medium and strong acid sites and the formation of Lewis acid sites as a result of their modification with multiply charged cations.

Key words: alkylation; isopropanol; isopropyltoluenes; paraselectivity; ZSM-5 zeolite.

hydrocarbons is an effective method for obtaining important monomers^{1,2}. Friedel-Crafts alkylation is carried out in the presence of aprotic Lewis acids (AlCl_3 , FeCl_3) and protonic acids (HF , H_2SO_4 , etc.). Catalysts in industry do not allow to obtain a mixture of isopropyltoluenes (IPT) enriched in the *p*-isomer

Дата поступления 04.06.22

(4-IPT). In addition, the catalysts and the process have significant drawbacks associated with equipment corrosion, high catalyst consumption and its unrecoverability, as well as the formation of a huge amount of acidic wastewater polluting the environment ^{2, 3}. To eliminate these shortcomings, intensive research is being carried out to develop efficient heterogeneous catalysts based on high-silica zeolites of the ZSM-5 type. The development of regioselective catalysts based on ZSM-5 zeolite for the process of alkylation of aromatic hydrocarbons with C₁–C₄ monohydric alcohols is one of the most important directions in organic catalysis ^{4–6}. The works ^{7, 8} show the prospects of using high-silica zeolites of the ZSM-5 type in the reaction of toluene alkylation with methanol, ethanol, and isopropanol. Modification of HZSM-5 zeolite with magnesium, lanthanum, boron, and phosphorus compounds has a promoting effect on its activity and selectivity for p-ethyltoluene and p-isopropyltoluene ^{8–11}.

In this work, we present the results of the effect of the nature of modifying cations (Ba²⁺, Zn²⁺, Y³⁺, Yb³⁺, La³⁺) on the acid properties and p-isopropyltoluene selectivity of catalysts based on ZSM-5 zeolite in the reaction of toluene alkylation with isopropanol.

Materials and methods of research

The H-form of ZSM-5 zeolite, which was obtained by decationization of the initial ZSM-5 zeolite (SiO₂/Al₂O₃=33) according to the procedure described in ¹⁰, was used for the study. Modification of ZSM-5 with multiply charged cations (Ba²⁺, Zn²⁺, Y³⁺, Yb³⁺, La³⁺) was carried out by ion exchange using aqueous solutions of nitrates of the corresponding metals ^{10,11}.

The acidic properties of modified zeolites were studied by thermogrammed thermal desorption of ammonia ¹².

Catalytic experiments were carried out in a quartz reactor (internal diameter 1.0 cm and length 10 cm), which was placed in a microprocessor controlled furnace. The catalyst load was 4 cm³. Before starting the experiments, the catalysts were activated in air at 500 °C for an hour. The reaction was carried out at atmospheric pressure in the

presence of hydrogen in the temperature range of 300–400 °C with a space feed rate of 1 h⁻¹ and a molar ratio C₇H₈: i-C₃H₇OH: H₂ = 2: 1: 1 ¹¹.

The reaction products were analyzed by chromatography ¹¹.

Results and its discussion

From the data in Tab. 1 it can be seen that the hydrogen form of the ZSM-5 zeolite has a fairly high activity in the reaction of alkylation of toluene with isopropanol. With an increase in the reaction temperature from 300 to 350 °C, the conversion of toluene increases from 24.5 to 37.2 wt. % and the selectivity for isopropyltoluenes (IPT) from 53.2 to 55.9 %.

The composition of liquid products of alkylation of toluene with isopropanol includes the following hydrocarbons: benzene, isopropyl toluenes, propyl toluenes, C₅₊ aliphatic hydrocarbons and C₈₊ and higher aromatic hydrocarbons. The reaction products contain a significant amount of C₈₊ ARH (4.9–6.4 wt.%) and propyltoluenes (29.6–31.1 wt.%), which leads to a decrease in IPT selectivity.

The study of the activity of modified catalysts obtained by ion exchange showed that, along with the hydrogen form, various cationic forms of ZSM-5 zeolite also exhibit catalytic activity. As a result of the substitution of Na⁺ cations for H⁺ and Meⁿ⁺ cations, active catalysts are formed. From Fig. 1, it can be seen that the nature of the zeolite significantly affects the conversion of toluene. The highest conversion of toluene is observed on the H-form of ZSM-5. Among the cationic forms, the yttrium form (0.78 Y-HZSM-5) of the zeolite exhibits the highest activity. In the temperature range of 300–350 °C on the 0.78Y-HZSM catalyst, the conversion of toluene is 19.7–30.8 wt %. Obviously, this is due to the high polarizing ability of triply charged cations. As the toluene conversion decreases, the cationic forms of ZSM-5 zeolite are arranged in a row: Y-HZSM-5 > Yb-HZSM-5 > La-HZSM-5 > Zn-HZSM-5 > Ba-HZSM-5.

The Ba-form of zeolite exhibits the least activity, on which at 350 °C the toluene conversion does not exceed 13.5 wt.%.

Table 1

Effect of temperature on toluene conversion and product selectivity in toluene alkylation with HZSM-5 isopropanol

T, °C	Conversion, wt. %		Selectivity for products in catalyzate, %				
	toluene	alcohol	benzene	IPT ¹	PT ²	C ₅₊ ALH ³	ARH C ₈ and above
300	24.5	98.5	2.4	53.2	31.1	8.4	4.9
330	30.4	99.3	2.9	54.8	30.2	6.3	5.8
350	37.2	99.8	1.6	55.9	29.6	6.5	6.4

IPT¹ – isopropyltoluenes; PT² – propyltoluenes; ALH³ – aliphatic hydrocarbons.

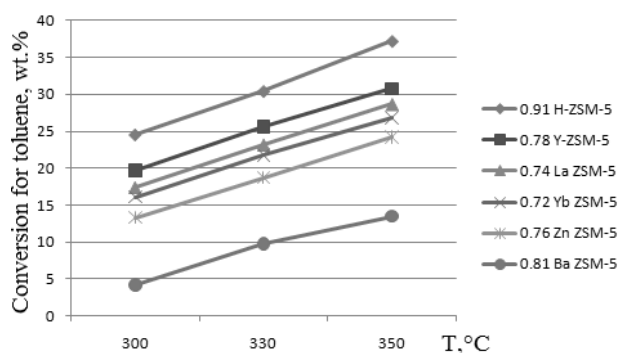


Fig. 1. Temperature dependence of toluene conversion on cationic forms of ZSM-5 zeolite

The nature of the ion-exchange cation also significantly affects the paraselectivity of the catalyst, i.e., the content of 4-IPT in a mixture of isopropyltoluenes (4-IPT, 3-IPT, 2-IPT).

As can be seen from Fig. 2 ZSM-5 samples with larger cations exhibit higher selectivity for 4-IPT. Among the studied cationic forms, the Ba-form of zeolite ZSM-5 exhibits the highest selectivity for 4-IPT and at 300 °C is 61.3%.

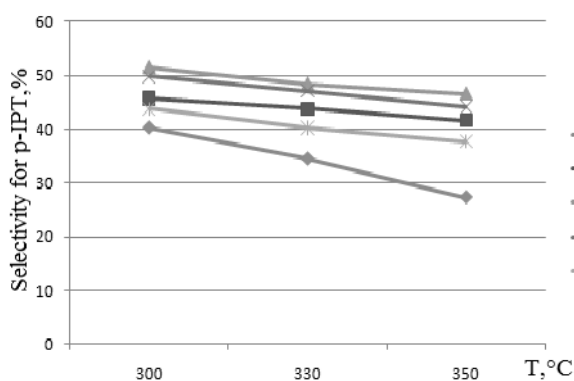


Fig. 2. Dependence of selectivity for 4-IPT on temperature on cationic forms of zeolite ZSM-5. (Designations are the same as in Fig. 1.)

Zeolites with larger cations exhibit the highest selectivity for 4-IPT. As the selectivity for 4-IPT increases, the cationic forms of ZSM-5 zeolite are arranged in a row: Ba-HZSM-5 > La-HZSM-5 > Yb-HZSM-5 > Y-HZSM-5 > Zn-HZSM-5. As the temperature increases, the selectivity for 4-IPT decreases. However, the Ba-form of ZSM-5 zeolite is much inferior to the La-form of zeolite in terms of the

yield of aromatic hydrocarbons. On La-HZSM-5 at toluene conversions equal to 17.4–28.7 wt. %, the selectivity for 4-IPT is 46.6–51.5 %.

The change in the activity and selectivity of catalysts depending on the nature of the modifying cation can be explained by their different influence on the distribution of acid sites as a result of chemical modification.

As can be seen from the data in Tab. 2, the H-form of ZSM-5 has a higher concentration of strong proton centers (316.3 mol/g). With the exception of the Ba-form, the concentration of strong acid centers on the cationic forms of the zeolite is 1.6–1.8 times less than on the H-form zeolite. In addition, the formation of Lewis acid sites also occurs on the cationic forms of zeolites.

Due to the increase in the number of medium acid sites and the weak polarizing effect of the Ba^{2+} cation, the concentration of strong proton centers on it is negligible (14.5 $\mu\text{mol/g}$), which is the reason for the low activity of the Ba-form of ZSM-5 zeolite.

Tab. 2 shows that HZSM-5 has a large number of strong proton centers ($E > 130$ kJ/mol). The concentration of strong acid centers is 316.3 $\mu\text{mol/g}$. With the exception of the Ba-form of the zeolite, the substitution of sodium cations in the initial zeolite for metal cations leads to a decrease in the concentration of strong proton sites and the formation of Lewis acid sites. The changes that occur in the distribution of acid sites depend on the nature and polarizing ability (e/r^2) of the cation. Triple charged cations (Y^{3+} , La^{3+} , Yb^{3+}) have the largest number of protic and aprotic centers. Due to the very weak polarizing effect of the Ba^{2+} cation, the Ba-form of the zeolite has mainly weak (356.2 $\mu\text{mol/g}$) and medium acid sites (207.4 $\mu\text{mol/g}$). The concentration of strong acid sites in the Ba-form of the zeolite is insignificant and is only 14.5 $\mu\text{mol/g}$.

Summarizing, in the alkylation of toluene with isopropanol, the catalytic activity and selectivity for 4-IPT are determined by the nature, charge, and size of the modifying cation. The nature of the cation significantly changes the strength distribution of acid sites. The highest selectivity for 4-IPT is exhibited by the La-ZSM-5 catalyst, which has an optimal combination of medium, strong proton-donor and Lewis acid sites.

Table 2

Distribution of the number of acid sites ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) according to the values of activation energy (E , kJ/mol) for modified zeolites.

Catalyst	$E < 95$	$95 < E < 130$	$E > 130$ kJ/mol	High temperature shoulder ($> 175^\circ\text{C}$)	$130 < E < (160-175)$ kJ/mol
0.91 H-ZSM-5	620	215.7	316.3	-	-
0.76 Zn-ZSM-5	203.3	237.6	171.5	67.7	103.8
0.78 Y-ZSM-5	190.3	214.5	198.6	78.4	120.2
0.74 La-ZSM-5	194.2	228.2	182.4	68.6	113.8
0.72 Yb-ZSM-5	196.8	233.6	176.2	65.6	110.6
0.81 Ba-ZSM-5	356.2	207.4	14.5	-	-

Литература

1. 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.
2. Нестерова Т.Н., Кошель Г.Н., Румянцева Ю.Б., Курганова Е.А., Востриков С.В., Шакунов В.А. Цимолы. Современное состояние процессов получения цимолов // *Вестник МИТХТ.*– 2012.– Т.7, №4.– С.49-53.
3. Румянцева Ю.Б., Курганова Е.А., Кошель Г.Н., Нестерова Т.Н., Иванова А.А. Синтез и окислительные превращения *мета*- и *пара*-изомеров изопропилтолуол // *Известия вузов. Химия и химическая технология.*– 2013.– Т.56, №2.– С.99-101.
4. Салаева З.И., Мустафаева Р.М., Мамедов Э.С., Гусейнова А.Э., Мамедалиев Г.А. Оценка вклада модифицирующих элементов в активности цеолитных катализаторов в процессе алкилирования толуола метанолом // *ЖПХ.*– 2019.– Т.92, №1.– С.81-86.
5. Трапезникова Е.Ф., Смольникова Т.В., Хафизова С.Р., Николаева Т.В., Нурисламова Р.Р. Перспективы применения цеолитных катализаторов в процессе алкилирования // *Сетевое издание «Нефтегазовое дело».*– 2018.– №4.– С.118-128.
6. Upadhyayula S. Gas phase toluene isopropylation over high silica mordenite // *J. Chem. Sciences.*– 2010.– V.122, Is.4.– Pp.613-619.
7. Mamedov S.E., Iskenderova A.A., Akhmedova N.F., Mamedov E.S. The influence of modification on the properties of high-silica TSVM zeolite in the benzene alkylation reaction with ethanol // *Petroleum Chemistry.*– 2020.– Т.60, №8.– С.950-956.
8. Ogunbadego B.A., Osman M.S., Arunda 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.
9. 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.
10. Абдуллаева Н.М., Мамедов С.Э. Алкилирование толуола изопропанолом на цеолите типа ZSM-5, модифицированном магнием и фосфором // *Баш. хим.ж.*– 2021.– Т.28, №3.– С.47-50.
11. Abdullaeva N.M., Akhmedova N.F., Mamedov S.E., Voskressenskii L.G. Alkylation of toluene with isopropanol on lanthanum modified ZSM-5 zeolite // *Petroleum Chemistry.*– 2021.– Т.61, №2.– С.190-197.
12. Керимли Ф.Ш., Мамедов С.Э. Селективное диспропорционирование толуола на модифицированных пентасилах // *Баш. хим.ж.*– 2020.– Т.27, №2.– С.64-68.

References

1. 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.
2. Nesterova T.N., Koshel' G.N., Rumyantseva Yu.B., Kurganova Ye.A., Vostrikov S.V., Shakun V.A. *Tsimoly. Sovremennoye sostoyaniye protsessov polucheniya tsimolov* [Cymols. The current state of the processes of obtaining cymens]. *Vestnik MITKhT* [Bulletin of the Moscow Institute of Fine Chemical Technologies], 2012, vol.7, no.4, pp.49-53.
3. Rumyantseva Yu.B., Kurganova Ye.A., Koshel' G.N., Nesterova T.N., Ivanova A.A. *Sintez i oksiditel'nye prevrashcheniya meta- i para-izomerov izopropiltoluol* [Synthesis and oxidative transformations of *meta*- and *para*-isomers of isopropyltoluene]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya* [ChemChemTech], 2013, vol.56, no.2, pp.99-101.
4. 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.
5. Trapeznikova Ye.F., Smol'nikova T.V., Khafizova S.R., Nikolayeva T.V., Nurislamova R.R. *Perspektivy primeneniya tseolitnykh katalizatorov v protsesse alkilirovaniya* [Prospects for the use of zeolite catalysts in the process of alkylation]. *Setevoye izdanie «Neftegazovoye delo»* [The online edition «Oil and Gas Business»], 2018, no.4, pp.118-128.
6. Upadhyayula S. [Gas phase toluene isopropylation over high silica mordenite]. *J. Chem. Sciences*, 2010, vol.122, is.4, pp.613-619.
7. Mamedov S.E., Iskenderova A.A., Akhmedova N.F., Mamedov E.S. [The influence of modification on the properties of high-silica TSVM zeolite in the benzene alkylation reaction with ethanol]. *Petroleum Chemistry*, 2020, vol.60, no.8, pp.950-956.
8. 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.
9. 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.
10. Abdullaeva N.M., Mamedov S.E. *Alkilirovanie toluola izopropanolom na tseolite tipa ZSM-5, modifitsirovannom magniym i fosforom* [Alkylation of toluene with isopropanol on ZSM-5 type zeolite modified with magnesium and phosphorus]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2021, vol.28, no.3, pp.47-50.
11. Abdullaeva N.M., Akhmedova N.F., Mamedov S.E., Voskressenskii L.G. [Alkylation of toluene with isopropanol on lanthanum modified ZSM-5 zeolite]. *Petroleum Chemistry*, 2021, vol.61, no.2, pp.190-197.
12. Kerimli F.Sh., Mamedov S.E. *Selektivnoye disproporcionirovanie toluola na modifitsirovannykh pentasilakh* [Selective disproportionation of toluene on modified pentasils]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2020, vol.27, no.2, pp.64-68.

Р. Н. Хуснитдинов (к.х.н., с.н.с.)¹, Р. Р. Гатауллин (д.х.н., проф.)¹,
Р. М. Султанов (д.х.н., проф.)², И. В. Озден (к.х.н., доц.)²

АДДУКТЫ БУТАДИЕНА С АМИНОПИРИДИНАМИ КАК ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

¹ Уфимский институт химии УФИЦ РАН, лаборатория фармакофорных циклических систем
450054, г. Уфа, пр. Октября, 71; e-mail: husnitdinov@mail.ru, gataullin@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, R. R. Gataullin¹, R. M. Sultanov², I. V. Ozden²

BUTADIENE ADDUCT WITH AMINOPYRIDINES AS METAL CORROSION INHIBITORS

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

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

Представлены результаты исследования антикоррозионных свойств N-моно- и N,N-бис-октадиениламинопиридинов в 15%-ном растворе соляной кислоты. Показано, что все аминопиридины обладают высокой ингибирующей активностью по отношению к кислотной коррозии металлов. Появление второй алкадиенильной группы при атоме азота способствует существенному снижению скорости коррозии и повышению степени защиты как в случае 3-метил-, 4-метил- или 5-метил-2-(N,N-бис-октадиенил)пиридинов, так и их гомолога, не содержащего при ароматическом кольце метильного заместителя. В то же время, при замене второго октадиенильного звена при атоме азота 2-, 3- или 4-(N-октадиенил)аминопиридинов на пропильный фрагмент такое повышение ингибирующей активности не наблюдается.

Ключевые слова: аминопиридин; кислотная коррозия; октадиенилариламины; теломеры.

Производные пиридина используются в различных исследованиях, в том числе и направленных на поиск новых вспомогательных материалов, применение которых позволяет повысить эффективность процессов в нефтяной и газовой промышленности, таких как лиганды катализаторов, применяемых в фильтрах для обессеривания углеводородов для реактивного топлива¹, или продлить сроки службы оборудования, используя ингибиторы коррозии металлов в агрессивных сре-

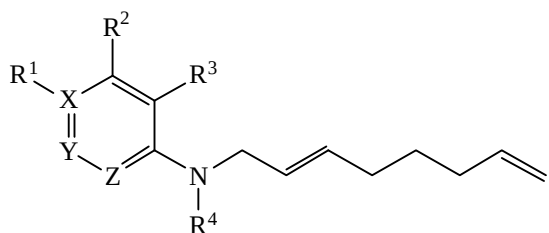
The article presents the results of a study of the anticorrosion properties of N-mono- and N,N-bis-octadienylaminepyridines in a 15% hydrochloric acid solution. All aminopyridines have been shown to have a high inhibitory activity against acid corrosion of metals. The appearance of the second alkadienyl group at the nitrogen atom contributes to a significant decrease in the corrosion rate and an increase in the degree of protection both in the case of 3-methyl-, 4-methyl- or 5-methyl-2-(N,N-bis-octadienyl)pyridines, and their homologue, which doesn't contain a methyl substituent on the aromatic ring. At the same time, when the second octadienyl unit at the nitrogen atom of 2-, 3-, or 4-(N-octadienyl)aminopyridines is replaced by a propyl fragment, no such increase in inhibitory activity is observed.

Key words: acid corrosion; aminopyridine; octadienylarylamines; telomeres.

дах^{2,3}. Алкиламины или алкилполиамины широко исследуются и как непосредственные участники других видов коррозии⁴⁻⁸. Ранее⁹ взаимодействием бутадиена с аминопиридинами в присутствии комплексов палладия были получены алкадиенилированные по атому азота N-(2,7-октадиенил)пиридины, наличие в которых вторичного арилалкадиениламинного и гетероциклического аминного фрагментов могли бы усилить их антикоррозионные свойства.

Дата поступления 27.05.22

В настоящей работе приведены результаты исследования, проведенного с целью получения данных об ингибирующей активности алкадиениламинопиридинов (рис. 1) ⁵ в кислой среде коррозии образцов стали СТ.3 (ГОСТ 380-71).



oct = 2,7-octadien-1-yl

Z = N, X = Y = CH, R¹ = R² = R³ = R⁴ = H (1)

Z = N, X = Y = CH, R¹ = R² = R³ = H, R⁴ = oct (2)

Y = N, X = Z = CH, R¹ = R² = R³ = R⁴ = H (3)

Y = N, X = Z = CH, R¹ = R² = R³ = H, R⁴ = oct (4)

X = N, Y = Z = CH, R¹ = R² = R³ = R⁴ = H (5)

X = N, Y = Z = CH, R¹ = R² = R³ = H, R⁴ = oct (6)

Z = N, X = Y = CH, R¹ = R² = R⁴ = H, R³ = Me (7)

Z = N, X = Y = CH, R¹ = R² = H, R³ = Me, R⁴ = oct (8)

Z = N, X = Y = CH, R¹ = R² = R⁴ = H, R³ = Me (9)

Z = N, X = Y = CH, R¹ = R³ = H, R² = Me, R⁴ = oct (10)

Z = N, X = C, Y = CH, R¹ = Me, R² = R³ = R⁴ = H (11)

Z = N, X = C, Y = CH, R¹ = Me, R² = R³ = H, R⁴ = oct (12)

Z = N, X = Y = CH, R¹ = R² = R³ = H, R⁴ = Pr (13)

Z = N, X = Y = CH, R¹ = R³ = H, R² = Me, R⁴ = Pr (14)

Z = N, X = C, Y = CH, R¹ = Me, R² = R³ = H, R⁴ = Pr (15)

Рис. 1. N-моно и N,N-бис(2,7-октадиенил)пиридины 1-15

Испытания проводились в специальных сосудах емкостью 250 мл с обратным холодильни-

ком, которые термостатировали с точностью ± 1 °C. Для сравнительных опытов в качестве модельной среды использовали 15%-ный раствор HCl. Результаты испытаний аминов представлены в табл. 1.

Чистоту соединений контролировали на хроматографе Хром-41, детектор пламенно-ионизационный, колонка 2400×3 мм, подвижная фаза силиконовый эластомер SE-30 5% на хроматоне N-AW, газ-носитель – гелий, рабочая температура 100–300 °C. Применяемые для определения степени коррозии стальные пластины взвешивали на аналитических весах «ВЛР-200г» 2-ого класса точности (ГОСТ 19491-74). Октадиениламинопиридины синтезированы согласно методикам, приведенным в работе ⁹, и их физико-химические характеристики соответствовали описанным ⁹.

Обезжиренные и высушенные до постоянного веса образцы из стали марки СТ.3 ГОСТ 380-71 помещали в рабочую среду на 6 ч при 20 °C с добавлением предложенного ингибитора и без него. По истечении времени выдерживания образцы тщательно промывали в струе воды, погружали на 5–10 мин в раствор щелочи, вновь промывали проточной водой и сушили до постоянного веса. Далее образцы взвешивали с точностью до 0.0002 г.

Скорость коррозии (ρ), степень защиты стали от коррозии (Z) определяли в соответствии с формулами (1) и (2):

$$\rho = (m_1 - m_2) / S \cdot t, \quad (1)$$

где $m_1 - m_2$ – изменение массы, г;

S – площадь образца, м²;

t – время испытания, ч.

Таблица 1

**Антикоррозионная активность
N-моно- и N,N-бис(октадиенил)аминопиридинов в 15%-ном растворе HCl**

№	Название соединения	ρ_2 , г/м ² ·ч	Z, %
1	2-[N-(2,7-октадиенил)амино]пиридин	0.155	96.9
2	2-[N,N-бис(2,7-октадиенил)амино]пиридин	0.05	99.0
3	3-[N-(2,7-октадиенил)амино]пиридин	0.195	96.1
4	3-[N,N-бис(2,7-октадиенил)амино]пиридин	0.1	98.0
5	4-[N-(2,7-октадиенил)амино]пиридин	0.205	95.9
6	4-[N,N-бис(2,7-октадиенил)амино]пиридин	0.11	97.8
7	2-[N-(2,7-октадиенил)амино]-3-метилпиридин	0.25	95.0
8	2-[N,N-бис(2,7-октадиенил)амино]-3-метилпиридин	0.095	98.1
9	2-[N-(2,7-октадиенил)амино]-4-метилпиридин	0.155	96.9
10	2-[N,N-бис(2,7-октадиенил)амино]-4-метилпиридин	0.05	99.0
11	2-[N-(2,7-октадиенил)амино]-5-метилпиридин	0.26	96.8
12	2-[N,N-бис(2,7-октадиенил)амино]-5-метилпиридин	0.05	99.0
13	2-[N-(2,7-октадиенил)-N-пропил]аминопиридин	0.24	97.2
14	2-[N-(2,7-октадиенил)-N-пропил]амино-4-метилпиридин	0.26	96.8
15	2-[N-(2,7-октадиенил)-N-пропил]амино-5-метилпиридин	0.115	97.7

Условия опытов: контрольная скорость коррозии $\rho_1 = 5.0$ г/м²·ч; $t = 20$ °C; дозировка 0.2 мас. ч.

$$Z = (\rho_1 - \rho_2) \cdot 100\% / \rho_1, \quad (2)$$

где ρ_1 – скорость коррозии в среде без ингибитора, г/м²·ч;

ρ_2 – скорость коррозии в ингибированной среде, г/м²·ч.

Исследования показали, что представленные аминопиридины проявляют высокие защитные свойства, что, вероятно, обусловлено наличием двух адсорбционных центров в молекуле и высокой растворимостью их в агрессивной среде. Рост длины цепи для аминопиридинов сопровождается повышением эффективности защиты, что согласуется с литературными данными¹⁰. Исключение составляют случаи, когда при соседнем атоме углерода адсорбционно-активного центра пиридина имеются заместители. Гидрирование двойных связей октадиенильного радикала снижает ингибирующие свойства. Анализ эффективности защиты октадиенильных производных 2-, 3- и 4-аминопиридинов показывает, что нет существенных различий в антикоррозионной активности в зависимости от региолокализации адсорбционных центров, степень защиты всех испытанных октадиениламинопиридинов превышает 95%. Эффективность защиты в этих случаях различаются в пределах нескольких процентов. Лучшие показатели получены при использовании в качестве ингибиторов коррозии диоктадиенильных производных. Появление второго октадиенильного фрагмента, в зависимости от структурных факторов самого пиридинового кольца, способствует

снижению скорости коррозии (ρ) от 2 до 5 раз при применении этого бис-октадиенильного гомолога по сравнению с моно-алкадиенилированным аминопиридином. В случае N-пропилзамещенных N-октадиенилпиридинов метильная группа при атоме С-5 способствует двукратному снижению скорости коррозии по сравнению с С-3 и С-4 метилзамещенными аналогами, а также по сравнению с 5-метил-N-октадиенилпиридином.

Таким образом, N-(2,7-октадиенил)аминопиридины проявляют высокую активность против кислотной коррозии металлов. Появление второй алкадиенильной группы при атоме азота повышает их антикоррозионные свойства.

Экспериментальная часть

Чистоту соединений контролировали на хроматографе Хром-41, детектор пламенно-ионизационный, колонка 2400×3 мм, подвижная фаза силиконовый эластомер SE-30 5% на хроматоне N-AW, газ-носитель – гелий, рабочая температура 100–300 °С. Спектры ЯМР записаны на приборе Tesla BS-480B с рабочей частотой 100 МГц в CDCl₃, внутренний стандарт – ГМДС. Масс-спектры записаны на приборе MX-1306 с энергией ионизации электронов 70 эВ, температура в камере ионизации 200 °С. Элементный анализ выполнен на приборе CHNS-Analyzer-Евро-2000 (диапазон определения массовой доли элементов, % 0.005-100). Для ТСХ анализов использованы пластины Sorbfil марки ПТСХ-АФ-А (ЗАО «Сорбполимер», Краснодар, Россия).

Литература

1. Тарханова И.Г., Коновалов В.П. Гетерогенные катализаторы на основе иммобилизованных комплексов меди в процессах окисления меркаптанов // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54, №3. – С.218-224.
2. Юрченко Р.И., Погребова И.С., Пилипенко Т.Н., Шубина Т.Е. Коррозионно-защитные свойства бромидов 1-генацилметил-2-арилкарбамино(арилтиокарбамино)пиридиния // ЖПХ. – 2006. – Т.79, №12. – С.1993-1997.
3. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р., Хосейнзаде Ш.Б., Агаева М.А., Мехтиева Г.М., Алиева С.Г. Синтез ингибиторов сероводородной коррозии для нефтедобычи // Нефтехимия. – 2013. – Т.53, №6. – С.473-475.
4. Веденяпина Д., Кузнецов В.В., Махова Н.Н., Родикова Д.И. Коррозия золотого анода в водном растворе 1,2-диаминопропана с образованием коллоидных наночастиц золота. // Известия АН. Серия химическая. – 2020. – Т.69, №10. – С.1884-1891.
5. Озтюрк С., Окай С., Йылдырым А. Синтез, биологическая активность и антикоррозионные свойства новых амфифильных соединений на основе хинолин-4(3H)-она // Известия АН. Серия химическая. – 2020. – Т.69, №11. – С.2205-2214.

References

1. Tarkhanova I.G., Konovalov V.P. [Heterogeneous Catalysts Based on Immobilized Copper Complexes in the Oxidation of Mercaptans]. *Petroleum Chemistry*, 2014, vol.54, no.3, pp.218-224.
2. Yurchenko R.I., Pogrebova I.S., Pilipenko T.N., Shubina T.E. [Corrosion-Protective Properties of 1-henacylmethyl-2-arylcarbamido(arylthiocarbamido)pyridinium Bromides]. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2006, vol.79, no.12, pp.1969-1972.
3. Magerramov A.M., Bairamov M.R., Khoseinzade Sh.B., Agaeva M.A., Mekhtieva G.M., Alieva S.G. [Synthesis of Hydrogen Sulfide Corrosion Inhibitors for Oil Production]. *Petroleum Chemistry*, 2013, vol.53, no.6, pp.423-425.
4. Vedenyapina M.D., Kuznetsov V.V., Makhova N.N., Rodikova D.I. [Gold anode corrosion in aqueous solution of 1,2-diaminopropane with formation of colloidal gold nanoparticles]. *Russian Chemical Bulletin*, 2020, vol.69, no.10, pp.1884-1891.
5. Ozturk S., Okay S., Yildurum A. [Synthesis, anticorrosion, antibacterial, and antifungal activity of new amphiphilic compounds possessing quinazolin-4(3H)-one scaffold]. *Russian Chemical Bulletin*, 2020, vol.69, no.11, pp.2205-2214.

6. El Aattiaoui A., Daoudi W., El Boutaybi A., Guo L., Benchat N.-E., Aouinti A., Oussaid A., Loutou M. Synthesis and anticorrosive activity of two new imidazo[1, 2-a]pyridine Schiff bases // *J. Molec. Liq.*– 2022. – V.350. – P.118458.
7. Verma C., Olasunkanmi L.O., Ebenso E.E., Quraishi M.A., Obot I.B. Adsorption Behavior of Glucosamine-Based, Pyrimidine-Fused Heterocycles as Green Corrosion Inhibitors for Mild Steel: Experimental and Theoretical Studies // *J. Phys. Chem. C.*– 2016. – V.120, №21. – Pp.11598-11611.
8. Obot I.B., Obi-Egbedi N.O., Eseola A.O. Anticorrosion Potential of 2-Mesityl-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline on Mild Steel in Sulfuric Acid Solution: Experimental and Theoretical Study // *Ind. Eng. Chem. Res.*– 2011. – V.50, №4. – Pp.2098-2110.
9. Фахретдинов Р.Н., Хуснитдинов Р.Н., Абдрахманов И.Б., Джемилев У.М. Теломеризация аминопиридинов с бутадиеном, катализируемая комплексами палладия // *ЖОрХ.*– 1984. – Т.20, №5. – С.1101-1108.
10. Григорьев В.П., Экилик В.В. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии. – Ростов-на-Дону: Изд. РГУ, 1978. – 184 с.
6. El Aattiaoui A., Daoudi W., El Boutaybi A., Guo L., Benchat N.-E., Aouinti A., Oussaid A., Loutou M. [Synthesis and anticorrosive activity of two new imidazo[1, 2-a]pyridine Schiff bases]. *J. Molec. Liq.*, 2022, vol.350, p.118458.
7. Verma C., Olasunkanmi L.O., Ebenso E.E., Quraishi M.A., Obot I.B. [Adsorption Behavior of Glucosamine-Based, Pyrimidine-Fused Heterocycles as Green Corrosion Inhibitors for Mild Steel: Experimental and Theoretical Studies]. *J. Phys. Chem. C.*, 2016, vol.120, no.21, pp.11598-11611.
8. Obot I.B., Obi-Egbedi N.O., Eseola A.O. [Anticorrosion Potential of 2-Mesityl-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline on Mild Steel in Sulfuric Acid Solution: Experimental and Theoretical Study]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, vol.50, no.4, pp.2098-2110.
9. Fakhretdinov R.N., Khusnitdinov R.N., Abdrakhmanov I.B., Dzhemilev U.M. *Telomerizatsiya aminopiridinov s butadiyenom, kataliziruyemaya kompleksami palladiya* [Telomerization of aminopyridines with butadiene catalyzed by palladium complexes]. *Zhurnal organicheskoy khimii* [Journal of Organic Chemistry], 1984, vol.20, no.5, pp.1101-1108.
10. Grigoriev V.P., Ekilik V.V. *Khimicheskaya struktura i zashchitnoe deystvie ingibitorov korrozii* [Chemical structure and protective action of corrosion inhibitors]. Rostov-na-Donu, RGU Publ., 1978, 184 p.

Г. Р. Хабибуллина (к.х.н., с.н.с.) ¹, Д. К. Яппарова (асп.) ¹, Л. Ю. Кузьмина (к.б.н., с.н.с.) ²,
Н. Ф. Галимзянова (к.б.н., доц., в.н.с.) ², В. Р. Ахметова (д.х.н., проф., зав.лаб.) ¹

СИНТЕЗ И ФУНГИЦИДНАЯ АКТИВНОСТЬ 5-АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ 1,3,5-ДИТИАЗИНАНОВ

¹ Институт нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра
Российской Академии наук, лаборатория гетероатомных соединений
450075, г. Уфа, пр. Октября, 141; e-mail: vnirara@mail.ru

² Уфимский Институт биологии Уфимского федерального исследовательского центра
Российской Академии наук, лаборатория прикладной микробиологии
450054, г. Уфа, пр. Октября, 69; e-mail: galnailya@yandex.ru

G. R. Khabibullina ¹, D. K. Yapparova ¹, L. Yu. Kuzmina ², N. F. Galimzyanova ², V. R. Akhmetova ¹

SYNTHESIS AND FUNGICIDAL ACTIVITY OF 5-ALKYL SUBSTITUTED 1,3,5-DITHIAZINANES

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

² Ufa Institute of Biology of Ufa Federal Research Center RAS
69, Prospekt Oktyabrya Str., 450054 Ufa, Russian Federation; e-mail: galnailya@yandex.ru

Трехкомпонентной циклоконденсацией первичных алкиламинов (изопропил-, *n*-бутил-, *tert*-бутил- и бензиламины) с формальдегидом и сульфидом натрия получены *N*-алкилзамещенные 1,3,5-дитиазинаны. Изучены фунгицидные свойства синтезированных гетероциклов в отношении микроскопических грибов *Bipolaris sorokiniana*, *Fusarium oxysporum*, *Rhizoctonia solani*, вызывающих болезни зерновых культур. Установлено, что изопропил- и *tert*-бутил-1,3,5-дитиазинаны в концентрации 1% полностью подавляют развитие фитопатогенных грибов *Bipolaris sorokiniana*, *Fusarium oxysporum* и *Rhizoctonia solani*.

Ключевые слова: первичные алкиламины; сульфид натрия; трехкомпонентная циклоконденсация; формальдегид; фунгицидные свойства.

N-alkyl-substituted 1,3,5-dithiazinanes were obtained by three-component cyclocondensation of primary alkylamines (*i*-propyl-, *n*-butyl, *tert*-butyl, and benzylamines) with formaldehyde and sodium sulfide. The fungicidal properties of the synthesized heterocycles against microscopic fungi *Bipolaris sorokiniana*, *Fusarium oxysporum*, *Rhizoctonia solani*, which cause diseases of cereal crops, were studied. It has been established that *i*-propyl- and *tert*-butyl-1,3,5-dithiazinanes at a concentration of 1% completely suppress the development of phytopathogenic fungi *Bipolaris sorokiniana*, *Fusarium oxysporum* and *Rhizoctonia solani*.

Key words: formaldehyde; fungicidal properties; primary alkylamines; sodium sulfide; three-component cyclocondensation.

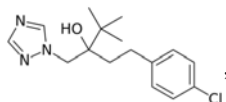
Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания FMRS-2022-0079 и №075-03-2021-607 по теме №122031100163-4. Структурные исследования соединений проведены в Центре коллективного пользования «Агидель» при Институте нефтехимии и катализа, оценка фунгицидных свойств – в Центре коллективного пользования «Агидель» при Уфимском Институте биологии УФИЦ РАН.

The work was carried out within the framework of the design part of the state task FMRS-2022-0079 and No.075-03-2021-607 on topic No.122031100163-4. Structural studies of the compounds were carried out at the Agidel Shared Use Center at the Institute of Petrochemistry and Catalysis, the evaluation of fungicidal properties was carried out at the Agidel Shared Use Center at the Ufa Institute of Biology, Ural Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences.

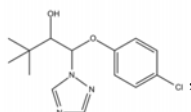
Дата поступления 23.03.22

Наиболее опасными и распространенными болезнями зерновых культур, как известно, являются разные виды ржавчины, корневые гнили, септориозы, снежная плесень, мучнистая роса. На их долю приходится до половины потери урожая ¹⁻³. На сегодняшний день в России потребляется 60% импортных и 40% отечественных препаратов для обработки семян ². Широко применяются N-содержащие гетероциклические действующие вещества. Например, в качестве фунгицидов в составе препаратов для защиты семян применяют:

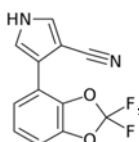
тебуконазол



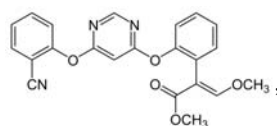
триадименол



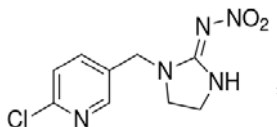
флудиоксонил



азоксистробин



имидаклоприд



в молекулах которых имеются структурные фрагменты азагетероциклов ⁴.

Однако проблемой является феномен резистентности к фунгицидам вследствие естественной способности микроорганизмов адаптироваться к условиям внешней среды ⁵.

Поиск новых гетероциклических соединений с высокоактивными свойствами ингибиторов развития фитопатогенных грибов с использованием удобных способов их синтеза имеет важное практическое значение ⁶. Целью данной работы является синтез и изучение фунгицидных свойств 5-замещенных-1,3,5-дитиазиновых гетероциклов.

В данной работе для синтеза 1,3,5-дитиазианов использовали ранее разработанный метод - циклотиметилирование аминов смесью «формальдегид-Na₂S» ⁷. Следует отметить, что 9-водный Na₂S является доступным и препаративно-удобным реагентом, входящим в состав сульфид-

но-щелочных отходов нефтепереработки и нефтехимии ⁸.

Синтез целевых 5-алкилдитиазианов осуществлён реакцией линейных и разветвленных алкиламинов **1a-d** под действием системы «CH₂O-Na₂S, 3:2» с последующим подкислением разбавленной HCl до образования NaCl. В результате, после очистки колоночной хроматографией были получены N-алкилзамещенные дитиазианы **2a-d** (схема 1).

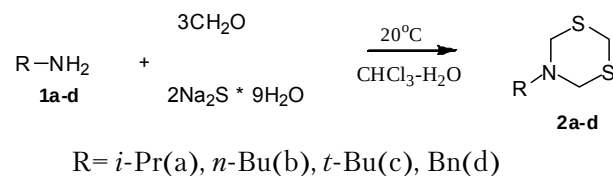


Схема 1

Следует добавить, что циклотиметилирование линейных и разветвленных алкиламинов реализуется также под действием смеси «CH₂O-H₂S, 3:2» ⁹.

Фунгицидную активность изучали, используя в качестве тест-объектов фитопатогенные микроскопические грибы (*Bipolaris sorokiniana*, *Fusarium oxysporum*, *Rhizoctonia solani*) ¹⁰. Болезни пшеницы, вызываемые *Bipolaris sorokiniana* и *Rhizoctonia solani* – это черная пятнистость, корневая и прикорневая гнили ¹¹, а *Fusarium oxysporum* вызывает увядание и корневую гниль многих сельскохозяйственно культур ¹².

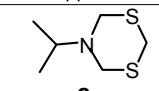
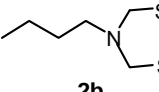
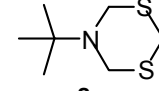
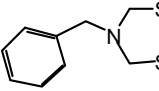
Экспериментальная часть

N-Замещенные 1,3,5-дитиазины **2a-d** были синтезированы по методике, описанной в ⁷. Физико-химические свойства синтезированных соединений идентичны описанным в ^{7,9}.

Методика оценки фунгицидной активности синтезированных соединений

Оценку фунгицидной активности новых соединений проводили, используя метод диффузии в питательную среду (картофельно-глюкозный агар, 2%). В качестве тест-объектов выступали микроскопические грибы из коллекции УИБ УФИЦ РАН (*Bipolaris sorokiniana* ИБ Г-12, *Fusarium oxysporum* ВКМ F-137, ИБ Г-20, *Rhizoctonia solani* ВКМ F-895, ИБ Г-62). Суспензии тест-объектов – 100 мкл, содержащие 10⁴ КОЕ/мл, наносили на поверхность питательной среды, растирали. Сверлом (диаметр 9 мм) вырезали по 4 лунки на каждой чашке, куда помещали по 50 мкл испытуемых веществ. Инкубацию

Оценка фунгицидной активности гетероциклов в концентрации 1%

Соединения	<i>Bipolaris sorokiniana</i>	<i>Fusarium oxysporum</i>	<i>Rhizoctonia solani</i>
 2a	Нет роста	Нет роста	Нет роста
 2b	Нет роста	Отдельные колонии вне зоны действия	Нет роста
 2c	Нет роста	Нет роста	Нет роста
 2d	Отдельные колонии вне зоны действия	Спорообразование	Нет роста

чашек проводили при температуре 28 °С в течение 7 сут. Отсутствие роста колонии вокруг лунки свидетельствовало об угнетении роста гриба.

Оценка фунгицидной активности соединений показала, что изопропил-**2a** и *трет*-бутил-**2c** 1,3,5-дителиазинаны в исследованной концентрации (1%) полностью подавляют развитие всех тест-объектов (табл. 1). *n*-Бутил-1,3,5-дителиазинан **2b** при концентрации 1 и 5 % полностью подавлял развитие *Bipolaris sorokiniana* и *Rhizoctonia solani*. Что касается бензил-1,3,5-дителиазинана **2d**, то его

фунгицидная активность проявляется только относительно *Rhizoctonia solani*.

Таким образом, из числа 5-алкилзамещенных 1,3,5-дителиазинанов, синтезированных мультикомпонентной реакцией алкиламинов с формальдегидом и Na₂S, более выраженной фунгицидной активностью обладают изопропил- и *трет*-бутилзамещенные гетероциклы, которые в исследованной концентрации 1% полностью подавляют развитие *Bipolaris sorokiniana* и *Rhizoctonia solani*, *Fusarium oxysporum*.

Литература

- Кузнецов Д.И. Эффективность протравителей семян озимой пшеницы // Защита и карантин растений. – 2010. – №10. – С.21-23.
- Дурынина Е.П. Почвенные фитопатогенные грибы. – М.: Книга по Требованию, 2013. – 108 с.
- Кекало А.Ю., Немченко В.В., Заргарян Н.Ю., Цыпышева М.Ю. Защита зерновых культур от болезней. – Куртамыш: ООО «Куртамышская типография», 2017. – 172 с.
- Попов С. Я., Дорожкина Л. А., Калинин В. А. Основы химической защиты растений. – М.: Арт-Лион, 2003. – 208 с.
- Щербак Л.А. Развитие резистентности к фунгицидам у фитопатогенных грибов и их хемосенсибилизация как способ повышения защитной эффективности триазолов и стробилуринов // Сельскохозяйственная биология. – 2019. – Т.59, №5. – С.875-891.
- Ахметова В.Р., Хабибуллина Г.Р., Кунакова Р.В. Сероводород. Перспективы применения в синтезе гетероциклов. – Уфа: Гилем, Башкирская энциклопедия, 2016. – 148 с.
- Хабибуллина Г.Р., Яппарова Д.К., Ибрагимов А.Г., Ахметова В.Р. Сульфид натрия в синтезе N-алкил-1,3,5-дителиазинанов и 1,3,5-тиадитазинанов // ЖОХ. – 2021. – №8. – С.1177-1183.
- Вайсман Я., Глушанкова И., Кетов Ю., Рудакова Л., Красновских М. Утилизация сернисто-щелочных

References

- Kuznetsov D.I. *Effektivnost' protraviteley semyan ozimoy pshenitsy* [Efficiency of seed treaters of winter wheat]. *Zashchita i karantin rasteniy* [Plant Protection and Quarantine], 2010, no.10, pp.21-23.
- Durygina E.P. *Pochvennyye fitopatogennyye griby* [Soil phytopathogenic fungi]. Moscow, Kniga po Trebovaniyu, 2013, 108 p.
- Kekalo A.Yu., Nemchenko V.V., Zargaryan N.Yu., Tsypysheva M.Yu. *Zashchita zernovykh kul'tur ot bolezney* [Protection of grain crops from diseases]. Kurtamysh, Kurtamyshskaya tipografiya Publ., 2017, 172 p.
- Popov S. Ya., Dorozhkina L. A., Kalinin V. A. *Osnovy khimicheskoy zashchity rasteniy* [Fundamentals of chemical plant protection]. Moscow, Art-Lion Publ., 2003, 208 p.
- Shcherbakova L.A. *Razvitiye rezistentnosti k fungitsidam u fitopatogennykh gribov i ikh khemosensibilizatsiya kak sposob povysheniya zashchitnoy effektivnosti triazolov i strobilurinov* [Development of resistance to fungicides in phytopathogenic fungi and their chemosensitization as a way to increase the protective effectiveness of triazoles and strobilurins]. *Sel'skokhozyaystvennaya biologiya* [Agricultural biology], 2019, vol.59, no.5, pp.875-891.
- Akhmetova V.R., Khabibullina G.R., Kunakova R.V. *Serovodород. Perspektivy primeneniya v sinteze geterotsiklov* [Hydrogen sulfide. Applications in the synthesis of heterocycles]. Ufa, Gilem, Bashkir Encyclopedia, 2016, 148 p.

- отходов переработкой в ячеистый силикатный материал // Экология и промышленность России. – 2018. – №22(10). – С.24-27.
9. Хафизова С.Р., Ахметова В.Р., Коржова Л.Ф., Тюмкина Т.В., Надыргулова Г.Р., Кунакова Р.В., Круглов Э.А., Джемилев У.М. Многокомпонентная конденсация алифатических аминов с формальдегидом и сероводородом // Изв. АН. Сер.хим. – 2005. – №2. – С.423-427.
 10. Bonev B., Hooper J., Parisot J. Principles of assessing bacterial susceptibility to antibiotics using the agar diffusion method // Journal of Antimicrobial Chemotherapy. – 2008. – V.61, Is.6. – Pp.1295-1301.
 11. Al-Sadi A.M. *Bipolaris sorokiniana*-Induced Black Point, Common Root Rot, and Spot Blotch Diseases of Wheat: A Review // Front. Cell. Infect. Microbiol. – 2021. – <https://doi.org/10.3389/fcimb.2021.584899>.
 12. Francisco J. de Lamo and Frank L. W. Takken Biocontrol by *Fusarium oxysporum* Using Endophyte-Mediated Resistance // Front. Plant Sci. – 2020. – <https://doi.org/10.3389/fpls.2020.00037>.
 7. Khabibullina G.R., Yapparova D.K., Ibragimov A.G., Akhmetova V.R. [Sodium sulfide in the synthesis of N-alkyl-1,3,5-dithiazinanes and 1,3,5-thiadiazinanes]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2021, vol.91, no.8, pp.1453-1458.
 8. Vaisman Ya., Glushankova I., Ketov Yu., Rudakova L., Krasnovskikh M. *Utilizatsiya sernisto-shchelochnykh otkhodov pererabotkoy v yacheistyj silikatnyj material* [Utilization of sulphurous-alkaline waste by processing into cellular silicate material]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia], 2018, no.22(10), pp.24-27.
 9. Khafizova S.R., Akhmetova V.R., Tyumkina T.V., Nadyrgulova G.R., Kunakova R.V., Dzhemilev U.M., Korzhova L.F., Kruglov E.A. [Multicomponent condensation of aliphatic amines with formaldehyde and hydrogen sulfide]. *Russian Chemical Bulletin*, 2005, vol.54, no.2, pp.432-436.
 10. Bonev B., Hooper J., Parisot J. [Principles of assessing bacterial susceptibility to antibiotics using the agar diffusion method]. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 2008, vol.61, is.6, pp.1295-1301.
 11. Al-Sadi A.M. [*Bipolaris sorokiniana*-Induced Black Point, Common Root Rot, and Spot Blotch Diseases of Wheat: A Review]. *Front. cell. Infect. Microbiol.*, 2021, <https://doi.org/10.3389/fcimb.2021.584899>.
 12. Francisco J. de Lamo and Frank L. W. [Takken Biocontrol by *Fusarium oxysporum* Using Endophyte-Mediated Resistance]. *Front. Plant Sci.*, 2020, <https://doi.org/10.3389/fpls.2020.00037>.

Т. П. Белова (к.т.н., в.н.с.), Л. С. Авфукова (м.н.с.), Т. И. Ратчина (вед. инж.)

КИНЕТИКА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СУЛЬФИДНОЙ КОБАЛЬТ-МЕДНО-НИКЕЛЕВОЙ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ШАНУЧ (КАМЧАТКА)

Научно-исследовательский геотехнологический центр
Дальневосточного отделения Российской Академии наук
683002, г. Петропавловск-Камчатский, Северо-Восточное шоссе, 30,
а/я 56; e-mail: ludmila-ershova93@mail.ru

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

LEACHING KINETICS OF COBALT-COPPER-NICKEL SULPHIDE ORE IN THE SHANUCH DEPOSIT (KAMCHATKA)

Scientific Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences
30, Severo-Vostochnoye Shosse Str., PO box 56, 683002, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia; e-mail: ludmila-ershova93@mail.ru

Представлены результаты экспериментального моделирования совмещенного процесса химического выщелачивания и сорбции сульфидных кобальт-медно-никелевых руд месторождения Шануч (Камчатка). В качестве реагента использовали раствор железа (III), в качестве сорбента – катионит КУ-2-8. Установлено, что совмещенный процесс выщелачивания и сорбции позволяет сократить время переработки как минимум в три раза, за 24 ч извлечение никеля и кобальта достигает 25.1 и 24.1 %, соответственно. В реакторе без сорбента извлечение никеля составило 8.5%, а кобальта 11.5%. Для повышения степени извлечения рекомендуется более частая смена сорбента и повышение температуры.

Ключевые слова: выщелачивание; десорбция; извлечение; катионит; кобальт; медь; никель; серная кислота; сорбция; сульфидные кобальт-медно-никелевые руды.

In this article data is presented for the results of experimental modelling of the combined process of chemical leaching and sorption of sulphide cobalt-copper-nickel ores from the Shanuch deposit (Kamchatka). Iron (III) solution was used as a reagent and cationite KU-2-8 was used as a sorbent. It was found that the combined process of leaching and sorption can reduce the processing time by at least three times. For 24 hours the recovery of nickel and cobalt reached 25.1 and 24.1 % respectively. In the reactor without sorbent, nickel recovery was 8.5% and the recovery of cobalt constituted 11.5%. In order to increase the recovery rate, more frequent change of sorbent and higher temperature are recommended.

Key words: cationite; cobalt; cobalt-copper-nickel sulphide ores; copper; desorption; leaching; nickel; recovery; sorption, sulphuric acid.

В развитии современного горно-перерабатывающего комплекса возрастающую роль играют процессы обогащения полезных ископаемых. Их целью является повышение содержания ценных компонентов в промпродуктах переработки. Обогащение минерального сырья осуществляют с помощью пиро-, гидро- и электрометаллургии. Исторически основными являются первые два способа. Главенствующее положение по масштабам производства и многообразию процессов занимает пирометаллургия, однако ее высокая энергоем-

кость требует повышения эффективности гидро-металлургических процессов.

Мировые запасы никеля в рудах по US Geological Survey на 2021 год оценивались в более 95 млн т, а выявленные наземные ресурсы никеля составляли 300 млн т. Никель содержится в латеритных (60%) и в сульфидных месторождениях (40%). Значительные ресурсы никеля сосредоточены также в глубоководных конкрециях. Запасы никеля распределены по миру очень неравномерно. Основная их доля приходится на тройку стран лидеров: Индонезию (21 млн т), Австралию (21 млн т) и Бразилию (16 млн т). Россия занимает

Дата поступления 05.04.22

четвертое место в списке стран по мировым запасам никеля (7.5 млн т) ¹.

Камчатский край является богатой минерально-сырьевой провинцией России. На Камчатке добывают сульфидную никельсодержащую руду на месторождении Шануч. Месторождение Шануч, располагающееся в южной части Срединного хребта Камчатки, слагают тела массивных, брекчиевых, прожилковых и вкрапленных халькопирит-пентландит-пирротиновых руд ². Рудные минералы представлены пирротинном, пентландитом, халькопиритом, виоларитом, пиритом. Сульфидная руда относится к комплексной, характеризуется взаимным прорастанием минералов и присутствием в кристаллической решетке минералов атомов других металлов: в пирротине – никеля, в пентландите – кобальта и меди, в халькопирите – кобальта, в пирите – никеля и кобальта ³. Среди месторождений и проявлений сульфидно-медно-никелевой формации Шануч является наиболее изученным. Его кобальт-медно-никелевые руды характеризуются очень высоким средним содержанием никеля – до 4.96–5.59 %. Кроме основного компонента – никеля, месторождение содержит сопутствующие ценные элементы – медь, кобальт, палладий, платину и золото, что делает его инвестиционно-привлекательным объектом. Наряду с никелем медь (0.3–1.5 %) и кобальт (0.16%) имеют промышленное значение ⁴.

В настоящее время стоит вопрос о поиске оптимальной технологии переработки никельсодержащей руды, которая позволила бы получить никель и его соединения высокой степени чистоты. Создание комбинированной гидрометаллургической технологии переработки руды обеспечило бы получение высокочистых товарных продуктов цветных металлов.

По литературным данным, исследования в области химического выщелачивания никельсодержащих руд ориентированы на использование различных кислот, таких как серная, азотная, соляная, уксусная, лимонная и щавелевая, а также различных добавок – окислителей, восстановителей, комплексообразователей, для повышения эффективности выщелачивания.

Так, при использовании серной кислоты с добавками для выщелачивания никельсодержащей руды района Калдаг (Турция) достигнуто высокое извлечение никеля при повышенной температуре. Применение добавок приводит к уменьшению времени выщелачивания ⁵. При переработке никельсодержащей руды Урала (Россия) в присутствии серной кислоты и фторида кальция ⁶ извлекали никель, кобальт и железо из латеритных

руд Калдага, используя атмосферное сернокислотное выщелачивание. Извлечение никеля составило 91.9% ⁷. В работе ⁸ польский и греческий латерит подвергали сернокислому выщелачиванию, в результате чего было достигнуто 90%-ное извлечение никеля. Эффективным является извлечение никеля соляной кислотой (провинция Юньнань, Китай) ⁹. При выщелачивании соляной кислотой никельсодержащую руду Серовского месторождения (Северный Урал, РФ) было получено 83%-ное извлечение никеля ¹⁰. Эффективность выщелачивания в 79.6% смесью серной и лимонной кислоты, была достигнута Ndlovu S. и другими (Южная Африка) ¹¹.

Сорбционные процессы, особенно процесс сорбции из пульпы, представляют значительный интерес в гидрометаллургии никеля. Пашков Г.Л. и другие сравнили методы катионообменного выщелачивания и растворения никельсодержащей руды Усть-Порожинского месторождения концентрированной соляной кислотой. За три стадии процесса прямого катионообменного выщелачивания руды Усть-Порожинского месторождения катионит КУ-2-8 извлекает 46% никеля, а в ходе кислотного растворения достигается 94%-ное выщелачивание никеля. Однако авторы установили, что селективность извлечения никеля при катионообменном выщелачивании существенно выше, чем при кислотном ¹².

Возможность сорбционного извлечения никеля из растворов выщелачивания окисленных никелевых руд Буруктаьского месторождения рассмотрено Маковской О.Ю. и другими ¹³. Навеску смолы в перфорированной емкости загружали в реактор с пульпой. Продолжительность процесса 24 ч с перемешиванием, температура 25 °С, Т: Ж=1:4. После сорбции определяли концентрацию никеля в растворе. Ионит подвергали десорбции 20% раствором H₂SO₄. При сорбции из пульпы емкость по никелю составила 5.44 мг/г, по железу – 25.17 мг/г.

Ранее нами было показано, что сорбционное извлечение никеля, меди и кобальта из растворов бактериально-химического выщелачивания сульфидных руд месторождения Шануч может быть реализовано методом статической сорбции ¹⁴, динамической ¹⁵ или последовательной сорбции ¹⁶.

Целью настоящей работы является экспериментальное моделирование совмещенного процесса химического выщелачивания и сорбции сульфидных кобальт-медно-никелевых руд месторождения Шануч (Камчатка) с использованием в качестве реагента раствор железа (III), в качестве сорбента – катионита КУ-2-8.

Материалы и методы исследования

Выщелачивание проводили в химических стаканах при перемешивании воздухом, который поступал из лабораторного компрессора. Соотношение Т:Ж поддерживалось на уровне 1:10. Образцы руды были предоставлены добывающей компанией НПК «Геотехнология» из партии сульфидно-медно-никелевой руды месторождения Шануч (Камчатский край) в 2020 г. Перед экспериментальными исследованиями образцы руды были измельчены нами на дробильно-мельничном оборудовании FRITSCH (Германия) степень измельчения ~44 мкм.

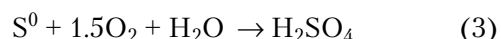
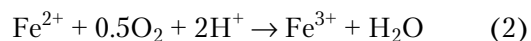
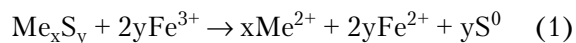
Сульфидная кобальт-медно-никелевая руда имела размеры частиц 0.074 мкм и содержание, % мас.: Ni – 4.10; Cu – 0.66; Co – 0.109; Fe₂O₃ – 33.48. Рабочий раствор содержал 7.1 г/л железа (III), для подавления гидролиза использовали серную кислоту. Для сравнения выщелачивание проводили в присутствии 2 мл катионита КУ-2 в Н⁺-форме и без него. Через определенные промежутки времени отбирали пробы раствора на анализ и извлекали отработанный катионит. В реактор помещали следующую порцию катионита. Десорбцию с одновременной регенерацией катионита проводили в четыре этапа в статическом режиме. Время выдерживания катионита и десорбента составляло 1 ч. В качестве десорбента использовали серную кислоту с концентрацией 20%. В продуктивных растворах и в растворах десорбции анализировали содержание ионов цветных металлов и железа атомно-абсорбционным методом на приборе AA-6300 Shimadzu (Япония).

Результаты и их обсуждение

Принцип совмещенного химического выщелачивания и ионообменного извлечения ценных компонентов из продуктивного раствора при гидрометаллургической переработке никельсодержащих руд позволяет существенно снизить временные и производственные затраты. Сорбция из пульпы обеспечивает более эффективное протекание процесса выщелачивания. Выщелачивание – это гетерогенный процесс, который замедляется по мере накопления целевого компонента в продуктивном растворе. Увеличение степени извлечения достигается за счет смещения равновесия между рудой и продуктивным раствором, т. к. находящийся в реакторе сорбент отводит продукты выщелачивания из зоны реакции.

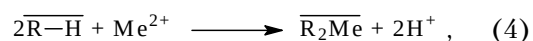
Сульфидная руда, использованная в экспериментальных исследованиях приблизительно на 55–60 % состоит из рудных минералов, таких как пирротин Fe₇S₈ – 51–54 %; пентландит (FeNi)₉S₈ –

3.0–3.6 %; халькопирит CuFeS₂; виоларит FeNi₂S₄. На долю нерудных минералов приходится 40–45 % вещества. Схематично сульфидные минералы можно представить в виде Me_xS_y, где Me – это ионы меди, никеля, кобальта и железа. Окисление сульфидных минералов раствором железа (III) в кислой среде в присутствии кислорода можно представить рядом сопряженных гетерофазных реакций:



Реакция (1) характеризует окисление сульфидных минералов раствором трехвалентного железа, в результате чего в реакторе накапливается элементарная сера, двухвалентное железо и ионы целевых металлов. Затем под действием кислорода воздуха, образовавшееся в реакции (1) двухвалентное железо окисляется до трехвалентного (2), элементарная сера – до серной кислоты (3).

Одновременно в реакторе происходит ионный обмен по схеме:



где $\overline{\text{R}-\text{H}}$ – катионит в водородной форме;

$\overline{\text{R}_2\text{Me}}$ – металл в фазе катионита.

Таким образом, благодаря реакции (2) происходит не только поддержание концентрации железа (III), но и увеличение ее за счет выщелачивания железа из сульфидных минералов. Реакции (3) и (4) обеспечивают поддержание кислотности среды.

На рис. 1 представлены зависимости извлечения ионов цветных металлов в зависимости от времени выщелачивания.

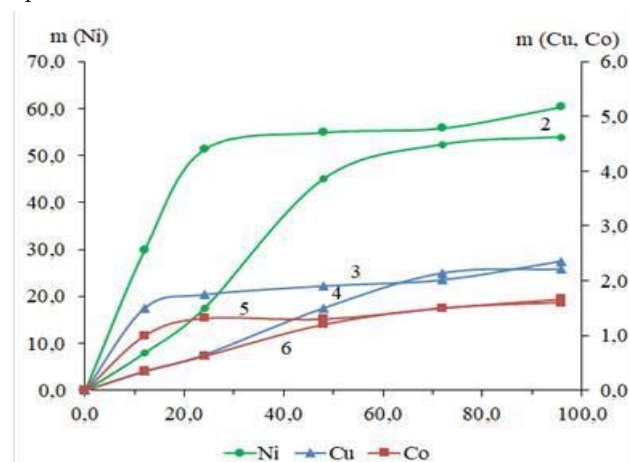


Рис. 1. Выщелачивание цветных металлов в зависимости от времени: 1, 2 – извлечение никеля; 3, 4 – меди; 5, 6 – кобальта; 1, 3, 5 – выщелачивание в присутствии сорбента; 2, 4, 6 – без сорбента

Извлечение цветных металлов в зависимости от времени выщелачивания, %:
 1 – в присутствии сорбента; 2 – без сорбента

Время выщелачивания, ч	Никель		Медь		Кобальт		Железо	
	1	2	1	2	1	2	1	2
24	25.1	8.5	5.3	2.0	24.1	11.5	15.0	–
48	26.8	22.0	5.8	4.5	23.9	22.1	19.2	15.4
72	27.3	24.1	6.1	6.5	25.5	29.0	26.6	25.3
96	29.5	26.3	7.1	6.7	30.5	32.1	32.7	33.2

В первые сутки выщелачивания в присутствии сорбента наблюдается более интенсивное выщелачивание, чем без него. Количество извлеченного металла рассчитывали, суммируя количество металла в продуктивном растворе и количество металла, извлеченное из сорбента в результате десорбции.

Эта тенденция замедляется к исходу вторых суток, к концу четвертых суток количество меди и кобальта в продуктивном растворе выравниваются, а содержание никеля в реакторе с сорбентом на 12% больше, чем без сорбента. Таким образом, наибольшая скорость выщелачивания наблюдается в первые сутки. Вероятно, это связано с химической реакцией, происходящей на поверхности твердой фазы при контакте с реагентом. В реакторе с сорбентом выщелачивание никеля, меди и кобальта происходит более интенсивно за счет отвода продукта гетерогенной реакции из зоны окисления (табл. 1).

Извлечение никеля и кобальта уже в первые сутки достигает 25.1 и 24.1%, соответственно. В то время как в реакторе без сорбента извлечение никеля составило 8.5%, а кобальта 11.5. Близкие значения извлечения никеля и кобальта свидетельствуют о том, что кобальт изоморфно замещает никель в пентландите и при разрушении пентландита указанные выше металлы переходят в раствор. Медь в руде находится в халькопирите и в

условиях эксперимента разрушение халькопирита происходит медленнее, чем пентландита. Однако, такие показатели извлечения ценных компонентов из руд не могут быть окончательными. Для повышения степени извлечения может быть применена многоступенчатая схема, предусматривающая смену реагента, более частая смена сорбента, повышение температуры и изменение других параметров, но это выходит за рамки настоящей работы, и будет предметом наших дальнейших исследований.

Таким образом, химическое выщелачивание кобальт-медно-никелевых руд с использованием растворов железа (III) целесообразно проводить в присутствии катионита КУ-2-8 в водородной форме. Совмещенный процесс выщелачивания и сорбции позволяет сократить время переработки как минимум в три раза. Окисление сульфидных минералов раствором железа (III) в кислой среде в присутствии кислорода сопровождается рядом сопряженных гетерофазных реакций, благодаря которым происходит не только поддержание концентрации железа(III), но и увеличение ее за счет выщелачивания железа из сульфидных минералов. Реакции окисления серы кислородом воздуха и ионный обмен на катионите в водородной форме обеспечивают поддержание кислотности среды.

Литература

1. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2022, 202 p. [Электронный ресурс]. – URL: <https://doi.org/10.3133/mcs2022>.
2. Степанов В.А. Медно-никелевые месторождения Востока Евразии (Литературный обзор современных представлений) // Вестник КРАУНЦ. Серия: Науки о Земле. – 2009. – №1(13). – С.139-149.
3. Кунгурова В.Е. Минералогический и вещественный состав сульфидной руды, использованной в экспериментах по бактериально-химическому выщелачиванию (месторождение Шануч, Камчатка) // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2016. – №S31. – С.319-327.
4. Трухин Ю.П., Степанов В.А., Сидоров М.Д., Кунгурова В.Е. Шанучское медно-никелевое рудное поле (Камчатка) // Вестник Северо-Восточного научного центра ДВО РАН. – 2011. – №1. – С.20-26.
5. Basturkcü H., Acarkan N. Leaching behaviour of a turkish lateritic ore in the presence of additives //

Referenses

1. [U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2022], 202 p. URL: <https://doi.org/10.3133/mcs2022>.
2. Stepanov V.A. *Medno-nikelevye mestorozhdeniya Vostoka Evrazii: (Literaturnyy obzor sovremennykh predstavleniy)* [Copper-nickel deposits of the East of Eurasia (Literary review of modern concepts)]. *Vestnik KRAUNTs. Nauki o Zemle* [Bulletin of KRAESC». Earth Sciences], 2009, no.1(13), pp.139-149.
3. Kungurova V.E. *Mineralogicheskiy i veshchestvennyy sostav sul'fidnoy rudy, ispol'zovannoy v eksperimentakh po bakterial'no-khimicheskomu vyshchelachivaniyu (mestorozhdeniye Shanuch, Kamchatka)* [Mineralogical and mineral composition of sulfide ore used in the experiments of bacterial-chemical leaching (Shanuch deposit, Kamchatka)]. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten' (nauchno-tekhnicheskiy zhurnal)* [Mining informational and analytical bulletin (scientific and technical journal)], 2016, no.S31, pp.319-327.
4. Trukhin Yu.P., Stepanov V.A., Sidorov M.D., Kungurova V.E. *Shanuchskoe medno-nikelevoe rudnoye pole (Kamchatka)* [Shanuch Cu-Ni Ore Field (Kamchatka)]. *Vest-*

- Physicochemical Problems of Mineral Processing.– 2016.– №52(1).– Pp.112-123.
6. Ключников А.М., Уманский А.Б. Использование добавок фторидов при выщелачивании окисленных никелевых руд Урала // Вестник ВСГУТУ.– 2013.– №3.– С.5-9.
 7. Kursunoglu S., Kaya M. Atmospheric pressure acid leaching of Caldag lateritic nickel ore // International Journal of Mineral Processing.– 2016.– №150.– Pp.1-8.
 8. Makinen J. et al. Metal Recovery from Low Grade Ores and Wastes Plus // D3.6 Report on metal extraction of low-grade ores and wastes. METGROW+H2020 project, grantagreement N690088.– 2018.– 20 p.
 9. Li J., Xu Z., Wang R., Yang Gao Y., Yang Y. Study on leaching kinetics of laterite ore using hydrochloric acid // Physicochemical Problems of Mineral Processing.– 2019.– №55(3).– Pp.711-720.
 10. Колмачихина О.Б., Маковская О.Ю., Лобанов В.Г., Пылыгалов С.Э. Двухстадийное солянокислородное выщелачивание окисленной никелевой руды Серовского месторождения // Известия вузов. Цветная металлургия.– 2020.– №4.– С.16-21.
 11. Ndlovu S., Simate G. The leaching of nickel laterite ore using acidic media and ferric ions. XXII ENTMM / VII MSHMT – Ouro Preto-MG., november 2007.– Pp. 197-202.
 12. Пашков Г. Л. Катионообменное выщелачивание окисленных никелевых руд Усть-Порожинского месторождения / В кн. Цветные металлы.– М.: Издательский дом Руда и металлы, 2018.– С.52-56.
 13. Makovskaya O. Yu., Bryantseva N. I. Nickel Sorption from Sulphate Solutions of Oxidized Nickel Ores Leaching // Defect and Diffusion Forum.– 2021.– V.410.– Pp.394-399.
 14. Белова Т.П., Ершова Л.С. Сорбция цветных металлов из продуктивных растворов БХВ катионитом КУ-2-8 // Естественные и технические науки.– 2018.– №4(118).– С.98-102.
 15. Белова Т.П., Ратчина Т.И. Сорбционная переработка продуктивных растворов бактериально-химического выщелачивания кобальт-медно-никелевых руд в динамическом режиме // Естественные и технические науки.– 2018.– №11(125).– С.266-269.
 16. Белова Т.П. Экспериментальные данные переработки продуктивных растворов бактериально-химического выщелачивания кобальт-медно-никелевых руд методом последовательной сорбции // Камчатка-7: Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал).– 2018.– №S57.– С.148-153.
 5. Basturkc H., Acarkan N. [Leaching behaviour of a turkish lateritic ore in the presence of additives]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2016, no.52(1), pp.112-123.
 6. Klyushnikov A.M., Umanskiy A.B. *Ispol'zovanie dobavok ftoridov pri vyshchelachivaniy okislennykh nikelovykh rud Urala* [Application of Fluorides to a Process of Leaching of Oxidized Nickeliferous Ores from the Ural]. *Vestnik VSGUTU* [The Bulletin of ESSTUM], 2013, no.3, pp.5-9.
 7. Kursunoglu S., Kaya M. [Atmospheric pressure acid leaching of Caldag lateritic nickel ore]. *International Journal of Mineral Processing*, 2016, no.150, pp.1-8.
 8. Makinen J. et al. [Metal Recovery from Low Grade Ores and Wastes Plus]. *D3.6 Report on metal extraction of low-grade ores and wastes. METGROW+ H2020 project, grantagreement no.690088*, 2018, 20 p.
 9. Li J., Xu Z., Wang R., Yang Gao Y., Yang Y. [Study on leaching kinetics of laterite ore using hydrochloric acid]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2019, no.55(3), pp. 711-720.
 10. Kolmachikhina O.B., Makovskaya O.Yu., Lobanov V.G., Polygalov S.E. *Dvukhstadiynoye solyanokisloye vyshchelachivaniye okislennoy nikelvoy rudy Serovskogo mestorozhdeniya* [Two-stage hydrochloric acid leaching of oxidized nickel ore from the Serov deposit]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya* [News of higher educational institutions. Non-ferrous metallurgy], 2020, no.4, pp.16-21.
 11. Ndlovu S., Simate G. [The leaching of nickel laterite ore using acidic media and ferric ions]. XXII ENTMM/VII MSHMT. Ouro Preto-MG., november 2007, pp.197-202.
 12. Pashkov G. L. *Kationoobmennoe vyshchelachivaniye okislennykh nikelovykh rud Ust'-Porozhinskogo mestorozhdeniya* [Cation-exchange leaching of oxidized nickel ores of the Ust-Porozhinsky deposit]. *V knige Cvetnye metally* [In the book Non-ferrous metals]. Moscow, Ruda i metally Publ., 2018, pp.52-56.
 13. Makovskaya O. Yu., Bryantseva N. I. [Nickel Sorption from Sulphate Solutions of Oxidized Nickel Ores Leaching]. *Defect and Diffusion Forum*, 2021, vol.410, pp.394-399.
 14. Belova T.P., Ershova L.S. *Sorbtsiya tsvetnykh metallov iz produktivnykh rastvorov BHV kationitom KU-2-8* [Sorption of non-ferrous metals from BCM productive solutions by KU-2-8 cation exchanger]. *Estestvennye i tekhnicheskie nauki* [Natural and technical sciences], 2018, no.4(118), pp.98-102.
 15. Belova T.P., Ratchina T.I. *Sorbtsionnaya pererabotka produktivnykh rastvorov bakterial'no-khimicheskogo vyshchelachivaniya kobal't-medno-nikelovykh rud v dinamicheskom rezhime* [Sorption processing of productive solutions of bacterial-chemical leaching of cobalt-copper-nickel ores in dynamic mode]. *Estestvennye i tekhnicheskie nauki* [Natural and technical sciences], 2018, no.11(125), pp.266-269.
 16. Belova T.P. *Ekspperimental'nyye dannyye pererabotki produktivnykh rastvorov bakterial'no-khimicheskogo vyshchelachivaniya kobal't-medno-nikelovykh rud metodom posledovatel'noy sorbtsii* [Experimental data on the processing of productive solutions of bacterial-chemical leaching of cobalt-copper-nickel ores by the method of successive sorption]. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten' (nauchno-tekhnicheskiy zhurnal)* [Mining informational and analytical bulletin (scientific and technical journal)], 2018, no.S57, pp.148-153.