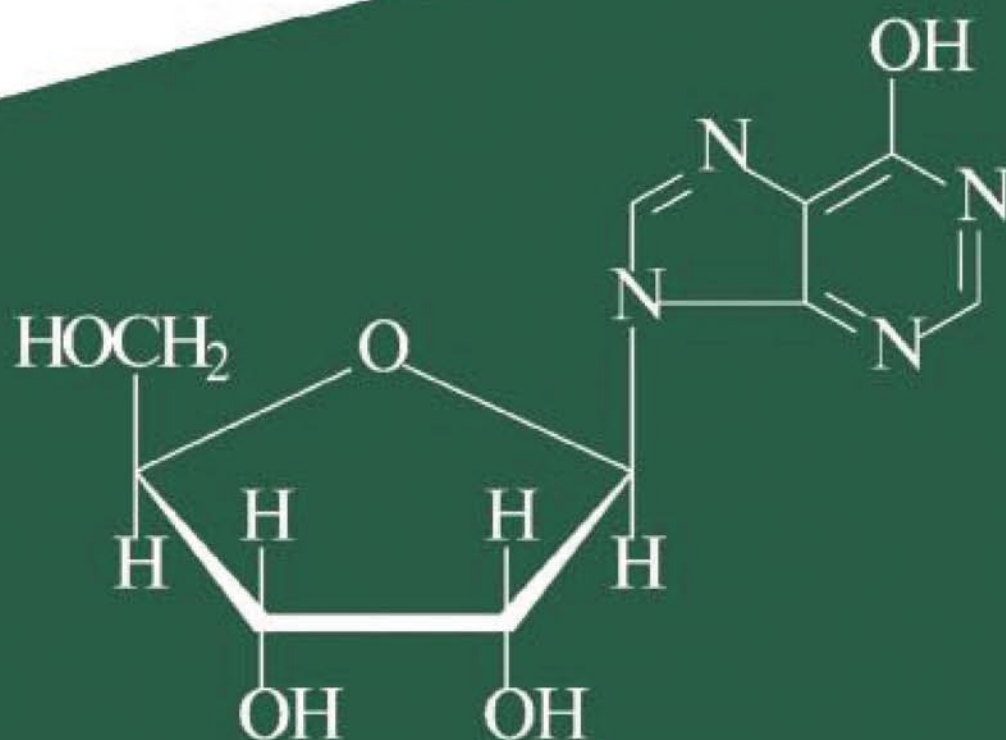


12+



ISSN 0869-8406

БАШКИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ



Том 31 №3 2024

12+ БАШКИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Основан в 1993 г.

Выходит 4 раза в год

УЧРЕДИТЕЛИ:

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

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

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

ИЗДАТЕЛЬ:

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

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

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

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

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

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

САБИРОВ Денис Шамилович – доктор химических наук, профессор РАН, директор Института нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра РАН, г. Уфа

РЕДКОЛЛЕГИЯ

НАТАЛИНИ Бенедетто – профессор Университета Перуджа, Италия

ИЛИШ Иштван – руководитель института фармацевтического анализа Университета Сегед, Венгрия

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

РЕДАКЦИЯ

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

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

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

ISSN 0869-8406

Журнал распространяется по подписке.

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

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

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

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

Сайт журнала: **www.bcj.rusoil.net.**

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

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

e-mail: reaktiv2003@mail.ru.

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

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

Подписано в печать 18.10.2024. Дата выхода в свет 22.10.2024.

Формат 60x84 ¹/₈. Усл. печ. л. 11,5. Тираж 500 экз. Заказ №121.

Содержание

Contents

Раздел 1.4.3.

- Савченко Р. Г., Одинокое В. Н.
**Взаимодействие диацетонида
20-гидроксиэктодизона с LiAlD_4**
- Торосян С. А., Нуриахметова З. Ф.,
Миннибаева Э. М., Гималова Ф. А.
Синтез бис(4-октил-4Н-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-ил)метана
- Бабкин В. А., Андреев Д. С., Игнатов А. В.,
Хабибуллин И. Л., Титова Е. С.,
Рахимов А. И., Шрейберт Н. А.
**Изучение механизма реакции иницирования стирола
в присутствии катализаторов фторид бора–фтористый
водород и фторид бора–вода в толуоле**
- Шепилова С. О., Розит Г. А., Идрисова А. Ф.,
Никитина И. Л., Клен Е. Э.
**Оптимизация условий синтеза
3-бром-1-(1,1-диоксотиаэтан-3-ил)-4-нитро-
N-фенил-1Н-пиррол-5-амина**
- Шавалеева Г. А., Иванова Н. А., Мифтахов М. С.
**О возможностях гидролиза сложноэфирных групп
простагландинов в растворах CDCl_3**
- Хайруллина Р. Р., Тюмкина Т. В., Ахметова В. Р.
**Гликольурил в реакции каталитического
аминометилирования с формальдегидом
и гидразидами арилкарбоновых кислот**

Раздел 1.4.12.

- Алиева Ф. Х., Исаев Н. З., Гусейнова Л. Н.
**Влияние различных катализаторов на ход реакции
этерификации ангидрида
октенилсукциновой кислоты октанолом**
- Нагиев Р. С., Бадикова А. Д., Борисов И. М.,
Сахибгареев С. Р., Султанова М. Р.
**Исследование поверхности сульфидных катализаторов
гидрообессеривания, приготовленных с использованием
нонамоллибдоникелата (IV) аммония**
- Гасанов А. Г., Гусейнов Г. З.,
Гурбанова Ф. С., Абдуллаева Л. Э.
**Изучение реакции присоединения
тиогликолевой кислоты
к непредельным соединениям**
- Ахметзянов Р. Р., Кемалов А. Ф.
**Интенсивная технология производства
полимерно-битумного вяжущего
на основе неокисленного
остаточного нефтяного сырья**
- Шишков А. Ю., Любименко В. А., Гришина И. Н.,
Хлебникова Т. Д., Хусензода У.,
Хамидуллина И. В., Хлебников В. Н.
**Применение НПАВ для временного
блокирования проницаемых пропластов
неоднородного пласта**

Органическая химия

- 5 Savchenko R. G., Odinokov V. N.
**Interaction of 20-Hydroxyecdysone
Diacetonide with LiAlD_4**
- 9 Torosyan S. A., Nuriakhmetova Z. F.,
Minnibaeva E. M., Gimalova F. A.
Synthesis of bis(4-Octyl-4H-thieno[3,2-*b*]pyrrol-5-yl)-methane
- 13 Babkin V. A., Andreev D. S., Ignatov A. V.,
Khabibullin I. L., Titova E. S.,
Rakhimov A. I., Shreibert N. A.
**Study of the Mechanism of Styrene Initiation Reaction
in the Presence of Boron Fluoride–Hydrogen Fluoride
and Boron Fluoride–Water Catalysts in Toluene**
- 20 Shepilova S. O., Rozit G. A., Idrisova A. F.,
Nikitina I. L., Klen E. E.
**Optimization of the Synthesis Conditions
of 3-Bromo-1-(1,1-dioxothiethane-3-yl)-4-
nitro-N-phenyl-1H-pyrazole-5-amine**
- 23 Shavaleeva G. A., Ivanova N. A., Miftakhov M. S.
**On the Possibilities of Hydrolysis
of Prostaglandin Ester Groups in CDCl_3 Solutions**
- 26 Khairullina R. R., Tyumkina T. V., Akhmetova V. R.
**Glycoluril in the Reaction of Catalytic
Aminomethylation with Formaldehyde
and Arylcarboxylic Acids Hydrazides**

Нефтехимия

- 31 Aliyeva F. Kh., N. Z. Isayev, L. N. Huseynova
**Influence of Various Catalysts on the Progress
of the Esterification Reaction
of Octenylsuccinic Anhydride with Octanol**
- 36 Nagiev R. S., Badikova A. D., Borisov I. M.,
Sakhigbareev S. R., Sultanova M. R.
**Study of the Surface of Sulphide Hydrodesulfurization
Catalysts Prepared Using Ammonium
Nonamolybdonicelate (IV)**
- 41 Gasanov A. G., Guseinov G. Z.,
Gurbanova F. S., Abdullayeva L. E.
**Studying the Reaction of Addition
of Thioglycolic Acid
to Unsaturated Compounds**
- 51 Akhmetzyanov R. R., Kemalov A. F.
**Intensive Technology for the Production
of Polymer-Bitumen Binder
Based on Non-Oxidized
Residual Petroleum Raw Materials**
- 60 Shishkov A. Yu., Lyubimenko V. A., Grishina I. N.,
Khlebnikova T. D., Khusenozda U.,
Khamidullina I. V., Khlebnikov V. N.
**Application of Nonionic Surfactants for Temporary
Blocking of Permeable Interlayers
of a Heterogeneous Formation**

Содержание

Contents

Раздел 1.4.12.

Нефтехимия

Сеидова Х. Г., Джафаров Р. П.,
Алиева Р. В., Дадашова А. М.
**Математическое моделирование процессов
олигомеризации C_6-C_{12} α -олефинов в присутствии
модифицированных ионных жидкостей**

66 Seidova Kh. H., Jafarov R. P.,
Alieva R. V., Dadashova A. M.
**Mathematical Modeling of Oligomerization
Processes of C_6-C_{12} α -Olefins in the Presence
of Modified Ionic Liquids**

Сахибгареев С. Р., Бадикова А. Д., Султанова М. Р.,
Мустафин А. Г., Волошин А. И., Безжан Д. И.
**Влияние металлокомплексной добавки
на термokatалитическую деструкцию
тяжелого нефтяного сырья**

71 Sakhibgareev S. R., Badikova A. D., Sultanova M. R.,
Mustafin A. G., Voloshin A. I., Bezhan D. I.
**Influence of Metal Complex Additive
on Thermocatalytic Destruction
of Heavy Oil Raw Materials**

Раздел 2.6.10.

Технология органических веществ

Латыпов О. Р., Ямщикова С. А., Антонов А. В.,
Даминев Р. Р., Латыпова Д. Р., Туркин И. С.
**Современные возможности применения порошковых
лакокрасочных материалов в нефтегазовой отрасли**

76 Latypov O. R., Yamshchikova S. A., Antonov A. V.,
Daminev R. R., Latypova D. R., Turkin I. S.
**Application of Powder Paint Materials
in the Oil and Gas Industry**

Раздел 1.4.2

Аналитическая химия

Гусаков В. Н., Ахметова В. Р.
**Пиридинсодержащий экспресс-тест
для качественного обнаружения
хлорорганических соединений в нефти**

81 Gusakov V. N., Akhmetova V. R.
**Pyridine-Containing Rapid Test
for Qualitative Detection
of Organochlorine Compounds in Oil**

Раздел 1.4.1

Неорганическая химия

Минченков Н. Д., Зворыгина О. Б.
**Закономерности количественного состава
ядер главных изотопов
химических элементов**

86 Minchenkov N. D., Zvorygina O. B.
**Regularities of the Quantitative Composition
of the Nuclei of the Main Isotopes
of Chemical Elements**

Хроника

92 Chronicle

Р. Г. Савченко (к.х.н., доц.), В. Н. Одинок (д.х.н., проф.)

**ВЗАМОДЕЙСТВИЕ ДИАЦЕТОНИДА
20-ГИДРОКСИЭКДИЗОНА С LiAlD₄***Институт нефтехимии и катализа РАН, лаборатория органического синтеза
450075 г. Уфа, пр. Октября, 141; e-mail: rimasavchenko@mail.ru*

R. G. Savchenko, V. N. Odinokov

**INTERACTION OF 20-HYDROXYECDYSONE DIACETONIDE
WITH LiAlD₄***Institute of Petrochemistry and Catalysis RAS
141, Prospekt Oktyabrya Str., 450075, Ufa, Russia, e-mail: rimasavchenko@mail.ru*

Опубликованные в 2023 г. данные рандомизированных клинических «доза–эффект» исследований для экдистероида 20-гидроксиэкдизона показали, что природная молекула метаболизируется с участием боковой цепи и 14-гидрокси-7-ен-6-кетонного (хромофорного) фрагмента молекулы, образуя *in vivo* короткоцепочные производные и продукты 1.2-, 1.4-восстановления кольца В. В этой связи в представленной работе нами изучено взаимодействие диацетонида 20Е с литий алюминий дейтеридом (LiAlD₄) и впервые получены ²H-меченные производные – потенциальные биологически-активные стероидные метаболиты. Установлено, что восстановление двойной связи кольца В происходит стереоселективно с образованием устойчивого 7,8α-дейтероаналога 20Е, тогда, как восстановление оксо-фрагмента приводит к эпимерной смеси 6α/β[²H] неустойчивого аллильного спирта. Последний в растворе CDCl₃ трансформируется в (20R, 22R)-2β,3β:20,22-бис(изопропилидендиокси)-5β,8α-холест-14-ен-6β[²H], 25-диол.

Ключевые слова: гидридный реагент; 20-гидроксиэкдизон; изотоп водорода; синтез; экдистероид.

Работа выполнена в рамках государственного задания FMRS-2022-0081. Структурные исследования проведены в региональном Центре коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН.

Экдистероиды представляют собой обширную группу полигидроксилированных стероидов, присутствующих в различных объектах живой природы и близких по структуре их первому представителю α-экдизону ¹. 20-Гидроксиэкдизон (20Е) – наиболее доступный и представительный экдистероид, выделяемый нами из растения *Serratula coronata* ². Тетрациклический стероид-

Дата поступления 08.07.24

Data published in 2023 from randomized clinical dose-effect studies for the ecdysteroid 20-hydroxyecdysone showed that the natural molecule is metabolized involving the side chain and the 14-hydroxy-7-ene-6-ketone (chromophore) fragment of the molecule, forming *in vivo* short-chain derivatives and products of 1.2-, 1.4-reduction of ring B. In this regard, in the presented work we have studied the interaction of diacetone 20E with lithium aluminum deuteride (LiAlD₄) and obtained for the first time ²H-labeled derivatives, potential bioactive steroid metabolites. It was found that the reduction of the double bond of ring B occurs stereoselectively to form the stable 7,8α-deutero analog 20E, whereas the reduction of the oxo-fragment leads to an epimeric mixture of 6α/β[²H] unstable allylic alcohol. The latter is transformed in CDCl₃ solution to (20R, 22R)-2β,3β:20,22-bis(isopropylidenedioxy)-5β,8α-cholest-14-ene-6β[²H], 25-diol.

Key words: ecdysteroid; hydride reagent; hydrogen isotope; 20-hydroxyecdysone; synthesis.

The work was carried out within the framework of the state assignment FMRS-2022-0081. Structural studies were carried out at the regional Center for Collective Use «Agidel» of the Ufa Federal Research Center of the RAS.

ный остов его молекулы имеет: *цис*-сочленение колец А/В (5β-Н), Δ⁷-6-оновый хромофорный фрагмент, *транс*-сочленение С/Д колец (α-14-ОН или Н) и боковую цепь. Особая роль в направленных модификациях стероидного остова 20Е отведена 14-гидрокси-7-ен-6-оновому фрагменту молекулы, который может быть вовлечен в различные восстановительные трансформации с целью получения структурных аналогов brassinos-

тероидов и морских стероидов³. В 2023 г. были опубликованы данные зависимости «доза–эффект» влияния 20-гидроксиэкдизона на организм человека, согласно которым было выявлено, что природная молекула метаболизируется с участием боковой цепи и 14-гидрокси-7-ен-6-кетонного (хромофорного) фрагмента молекулы, образуя *in vivo* продукты 1,2-, 1,4-восстановления кольца В⁴.

В последнее время расширяется спектр перспектив практического применения дейтерийсодержащих соединений, благодаря относительной стабильности связи углерод–дейтерий⁵. Введение изотопного атома водорода (²H) в биологически активную молекулу позволяет более детально изучить ее химическое и биологическое поведение⁶. В связи с этим мы провели взаимодействие 2,3:20,22-диацетонда 20Е с LiAlD₄.

Проведенное ранее исследование восстановительных трансформаций экдистероидов холестерина типа с помощью комплексных гидридов щелочных металлов показало преимущественное образование продуктов 1,2- и 1,4-восстановления α,β-ненасыщенного оксо-фрагмента стероидного остова и их 14-дезоксипроизводных⁷, а для стероидов прегнанового ряда наряду с восстановлением кольца В был выделен 13(14→8)-абео стероид как результат произошедшей молекулярной перегруппировки с участием аллильной 14-ОН группы⁸. Следовательно, есть определенное внутримолекулярное влияние этой группы на структуру образующихся продуктов реакции. Интересно, что при изучении метаболизма 20Е на организме человека было установлено, что в плазме крови всех испытуемых присутствовало 14-дезоксипроизводное 20Е, т.е. именно оно является метаболитически стабильным⁴.

Для более детального исследования восстановительного процесса 7-ен-6-кетонного фрагмента экдистероидной молекулы был задействован LiAlD₄. Так, в реакции 2,3:20,22-диацетонда 20Е **2**, полученного ацетонированием экдистероида **1** в кислых условиях⁹, с 1,5 ммол-экв литий алюминий дейтерида и последующим кислым гидролизом наблюдалось образование смеси моно-дейтерированных продуктов **3**, **4**, **5** (схема). Структура и стереохимические особенности синтезированных продуктов были установлены после хроматографического разделения на основании гомо- и гетерокорреляционных методик 1D, 2D ЯМР ¹H и ¹³C и сравнений их спектральных характеристик с данными для противеых аналогов¹⁰. Так, для продукта 1,4-восстановления 7-ен-6-онового фрагмента стероидной молекулы **3** (38%) (ЯМР ¹³C) отсутствие сигналов sp²-атомов и сильно-полюный сдвиг сигнала атома C⁸ (δ_C 43.23 м. д., J_{C-D}=21.5 Гц) свидетельствовали о восстановле-

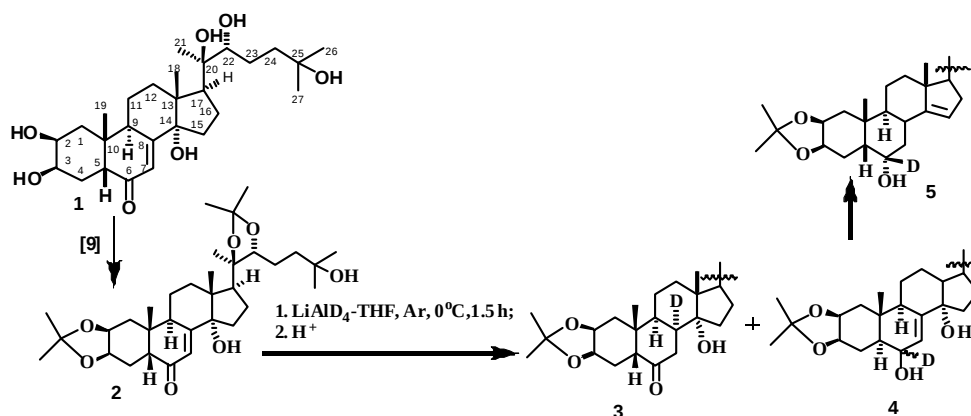
нии двойной связи кольца В и локации ²H-атома. Сравнение остальных значений спектральных данных с отнесениями для противеого аналога¹⁰ подтверждало 8α-конфигурацию изотопного атома.

Ранее было установлено, что в ряду экдистероидов продукты 1,2-восстановления ненасыщенного кето-фрагмента стероидного остова претерпевают инверсию конфигурации при атоме C⁵H. Соответственно, сочленение А/В-колец меняется с *цис*-(5β) на *транс*-(5α), что опосредует высокую лабильность 14α-ОН группы к элиминированию¹¹. Вследствие этого факта, структура аллильного спирта **4** оказалась неустойчивой, регистрация его спектров (CDCl₃, ЯМР ¹H, ¹³C) показала наличие удвоения сигналов при атомах C⁷, C⁸, C¹⁴, присутствие дополнительных к имеющимся (C⁷ и C⁸) сигналов sp²-атомов, отнесенных атомам C¹⁴ и C¹⁵, а также два триплетных сигнала атома C⁶ (δ_C 71.47–72.62 м. д., J_{C-D}=19 Гц), несущего вторичную гидроксильную группу (схема). При нахождении в ампуле (CDCl₃) в течение 7 дней соединение **4** перешло в соединение **5** (схема). Одиночный набор всех сигналов атомов С и Н в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C для его структуры подтверждал ее конфигурационную однородность. Наличие триплетного сигнала атома углерода в области сигналов вторичных гидроксильных групп (δ_C 71.90, J_{C-D}=22 Гц, сравнивая с¹⁰) свидетельствовало об β-²H-конфигурации при атоме C⁶. На основании гомо- и гетерокорреляционных ЯМР ¹H и ¹³C экспериментов, а также сравнения полученных данных с характеристиками для ранее синтезированного (20R, 22R)-2β,3β:20,22-бис(изопропилидендиокси)-5β,8α-холест-14-ен-6β,25-диола¹⁰ было установлено, что соединение **5** является его [6β-²H]-изотопным аналогом. Степень дейтерирования синтезированных соединений **3** и **5** составила >99%, согласно данным ЯМР и масс-спектрометрии высокого разрешения.

Таким образом, на основании проведенного исследования установлено, что восстановление 7-ен-6-кетонного фрагмента при взаимодействии ацетонида 20-гидроксиэкдизона с литий алюминий дейтеридом происходит с образованием устойчивого продукта 1,4-восстановления – 7.8α(²H)-дейтерированного аналога 5β-ряда и его 14-дезоксид-аналога; однако последний является результатом внутримолекулярной перегруппировки продукта 6-аллильного спирта.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировали на спектрометрах «Bruker Avance-500», рабочие частоты – 500.17 МГц (¹H) и 125.77 (¹³C) МГц, растворитель – CDCl₃, внутренний стандарт –



Схема

Me₄Si. Для гомо- (¹H и ¹³C) и гетероядерных экспериментов (COSY NH, NOESY, HSQC, HMBC) использовали стандартные импульсные последовательности фирмы «Bruker». Масс-спектры высокого разрешения (HRMS) выполнены на приборе «Bruker MaXis impact qTOF/TOF» при ионизации методом электрораспыления (ESI). Измерения проводили в режиме детектирования положительных ионов (напряжение на капилляре 4.5 кВ); диапазон сканирования масс 50–1000 Да. Внешнюю калибровку проводили с использованием растворов «Electrospray Calibrant Solution» («Fluka»). Растворы в MeCN (50%)–H₂O (49.9%)–FA (0.1%) вводили шприцом со скоростью 3 мкл/мин. В качестве осушающего газа и газораспылителя использовали азот (скорость потока 6 л/мин), температура интерфейса – 200 °С. Температуры плавления определяли на малогабаритном нагревательном столе типа «Boetius». Удельное вращение определяли на поляриметре Perkin Elmer-141. В колоночной хроматографии применяли силикагель марки «КСКГ», 100/200. Для контроля методом ТСХ использовали пластины с SiO₂ («Silufol»), проявитель – раствор ванилина в этиловом спирте, подкисленный серной кислотой.

20-Гидроксиэкдизон (**1**) был выделен из сока растения *Serratula coronata*², 2,3;2022-диацетонд 20Е (**2**) был получен согласно⁹.

LiAl²H₄ (LiAlD₄), 98% – коммерческий реагент фирмы Thermo Scientific Chemicals.

Общая методика проведения реакции.

0.1 г (0.18 ммоль) экдистероидного субстрата **2** растворили при перемешивании в 5 мл сухого тетрагидрофурана, охладили до 0 °С и прибавили (Ar) 0.27 ммоль LiAlD₄. Реакционный раствор перемешивали 1 ч (0 °С), затем 1 ч при комнатной температуре (контроль ТСХ), нейтрализовали подкисленной водой, экстрагировали этилацетатом (3×10 мл), упарили. Сухой остаток хроматографировали на SiO₂ (3 г), используя элюент (хлороформ–метанол, 50:1). После колоночной хроматографии были выделены соединения **3** и **4**→**5**.

(**20R, 22R**)-2β,3β:20,22-бис(изопропилидендиокси)-5β,8α[²H]-холестан-6-он (**3**), (38%). *T*_{пл.} 280–282 °С. [α]_D²⁰ + 16° (с 0.24, CHCl₃). *R*_f=0.58 (CHCl₃–MeOH, 10:1).

¹H ЯМР (CDCl₃), **δ**: 1.13 (с, 3H, 18-Me), 1.15 (с, 3H, 21-Me), 1.32 (с, 3H, 19-Me), 1.25 (с, 3H, 26-Me), 1.25 (с, 3H, 27-Me), 1.25 и 1.33 (оба с, 6H, 2,3-CMe₂), 1.43 и 1.52 (оба с, 6H, 20,22-CMe₂), 1.49 и 1.71 (м, 2H, 1-H), 1.98 (м, 1H, 9-H), 1.99 (м, 2H, 4-H), 1.72–2.00 (м, 12H, CH₂ (11, 12, 15, 16, 23, 24)), 2.21 (м, 1H, 17-H), 2.31 (д, 1H, *J* = 11 Гц, 7β-H), 2.60 (дд, *J* = 2.0 Гц, *J* = 7.0 Гц, 1H, 5-H), 2.78 (д, 1H, *J* = 11 Гц, 7α-H), 3.67 (д, 1H, *J* = 8 Гц, 22-H), 4.23 (м, 1H, 2-H), 4.58 (м, 1H, 3-H); ¹³C ЯМР (CDCl₃), **δ**: 17.87 (C11), 18.16 (C18), 21.16 (C16), 21.40 (C21), 23.61 (C23), 25.93 (C19), 25.44 и 26.77 (20,22-Me₂C), 25.44 (C4), 25.52 (C15), 28.53 и 28.98 (2,3-Me₂C), 29.10 (C26), 29.73 (C27), 31.46 (C12), 34.31 (C1), 39.61 (C10), 41.34 (C7), 41.59 (C24), 43.00 (C8, *J* = 21.5 Гц), 46.92 (C13), 49.89 (C5), 50.61 (C17), 70.24 (C25), 70.91 (C3), 73.56 (C2), 81.96 (C22), 84.50 (C20), 85.10 (C14), 106.95 (20,22-Me₂C), 107.72 (2,3-Me₂C), 212.05 (C6). HRMS, *m/z*: найдено 586.3839 [M+Na]⁺, вычислено C₃₃H₅₃DO₇Na 586.39.

(**20R, 22R**)-6α/β[²H], 14α, 25-тригидрокси-2β,3β:20,22-бис(изопропилидендиокси)-5α-холест-7-ен (**4**), (38%). *T*_{пл.} 124–128 °С. *R*_f=0.53 (CHCl₃–MeOH, 10:1).

¹H ЯМР (CDCl₃), **δ**: 0.75 (с, 3H, 18-Me), 0.88 и 1.03 (с, 3H, 19-Me), 1.12 (с, 3H, 21-Me), 1.22 (с, 6H, 25,26-Me), 1.25 и 1.33 (оба с, 6H, 2,3-CMe₂), 1.43 и 1.52 (оба с, 6H, 20,22-CMe₂), 1.65–2.14 (м, 18H, CH, CH₂), 2.27–2.36 (м, 1H, 9-H), 3.67 (м, 1H, 22-H), 4.09–4.12 (м, 1H, 2-H), 4.22–4.25 (м, 1H, 3-H), 5.46–5.62 (м, 1H, 7-H). HRMS, *m/z*: найдено 586.3839 [M+Na]⁺, вычислено C₃₃H₅₃DO₇Na 586.39.

(**20R, 22R**)-2β,3β:20,22-бис(изопропилидендиокси)-5β,8α-холест-14-ен-6β[²H], 25-диол (**5**). *T*_{пл.} 106–108 °С. [α]_D²⁰ + 25° (с 0.28, CHCl₃). *R*_f = 0.63 (CHCl₃–MeOH, 10:1).

^1H ЯМР (CDCl_3), δ 1.16 (с, 3H, 18-Me), 1.19 (с, 3H, 21-Me), 1.21 (с, 3H, 19-Me), 1.25 (с, 3H, 26-Me), 1.25 (с, 3H, 27-Me), 1.31 и 1.44 (оба с, 6H, 2,3- CMe_2), 1.33 и 1.54 (оба с, 6H, 20,22- CMe_2), 1.57 и 2.40 (м, 2H, 1-H), 1.50 (м, 1H, 5-H), 1.85 (м, 1H, 9-H), 1.85 (м, 1H, 17-H), 1.88 (м, 2H, 4-H), 1.90 (м, 1H, 8-H), 1.72-2.00 (м, 10H, CH_2 (11, 16, 12, 23, 24)), 2.08 (м, 2H, 7-H), 3.79 (д, 1H, $J = 8$ Гц, 22-H), 4.38 (м, 1H, 2-H), 4.65 (м, 1H, 3-H), 5.37 (т, 1H, $J = 11$ Гц, 15-H); ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ 17.43 (C11),

20.80 (C18), 21.00 (C21), 29.70 (C23), 30.52 (C16), 27.32 (C19), 25.88 и 26.47 (20,22- Me_2C), 25.52 (C15), 28.63 и 28.93 (2,3- Me_2C), 29.78 (C26), 29.78 (C27), 30.94 (C9), 31.54 (C4), 33.38 (C10), 35.97 (C1), 40.82 (C5), 41.59 (C24), 43.13 (C12), 46.84 (C13), 48.12 (C8), 59.50 (C17), 70.34 (C25), 71.90 (C6, $J = 22$ Гц), 72.77 (C3), 74.62 (C2), 81.79 (C22), 83.70 (C20), 106.89 (20,22- Me_2C), 107.06 (2,3- Me_2C), 120.61 (C15), 154.34 (C14). HRMS, m/z : найдено 571.3913 $[\text{M}+\text{Na}+\text{H}]^+$, вычислено $\text{C}_{33}\text{H}_{54}\text{DO}_6\text{Na}$ 571.39.

Литература

1. Butenadt A., Karlson P. Über die Isolierung eines Metamorphose-Hormons der Insekten in kristallisierter Form // *Zeitschrift für Naturforschung B*. – 1954. – V.9, №6. – Pp.389-391.
2. Odinokov V.N., Galyautdinov I.V., Nedopekin D.V., Khalilov L.M., Shashkov A.S., Kachala V.V., Dinan L., Lafont R. Phytoecdysteroids from the juice of *Serratula coronata* L. (Asteraceae) // *Insect Biochem. Mol. Biol.* – 2002. – V.32, №2. – Pp.161-165.
3. Savchenko R.G., Odinokov V. N. Hydrogenation of ecdysteroids // *Steroids*. – 2012. – V.77, №14. – Pp.1523-1529.
4. Dioh W., Tourette C., Del Signore S., Daudigny L., Dupont P., Balducci C., Dilda P. J., Lafont R., Veillet S. A Phase 1 study for safety and pharmacokinetics of BIO101 (20-hydroxyecdysone) in healthy young and older adults // *J Cachexia Sarcopenia Muscle*. – 2023. – V.14, №3. – Pp.1259-1273.
5. Wiberg K. B. The Deuterium Isotope Effect // *Chem. Rev.* – 1955. – V.55, №4. – Pp.713-743.
6. Korf S., Bourriquen F., Li W., Nuemann H., Jange K., Beller M. Recent Developments for the Deuterium and Tritium Labeling of Organic Molecules // *Chem. Rev.* – 2022. – V.122, №6. – Pp.6634-6718.
7. Одиноков В.Н., Савченко Р.Г., Шафиков Р.В., Афонькина С.Р., Халилов Л.М., Качала В. В., Шашков А.С. Стереохимия гидридного восстановления производных 20-гидроксизекдизона // *ЖОрХ*. – 2005. – Т.41, №9. – С.1323-1330.
8. Savchenko R.G., Kostyleva S.A., Apaeva A.V., Mozgovoj O. S., Sauchuk A. L., Zhabinskii V.N., Mesheryakova E. S., Parfenova L. V., Odinokov V. N. Molecular rearrangements of poststerone derivative steroid core with formation of unique D-homostructures of pregnane and androstane series // *Steroids*. – 2019. – V.148. – Pp.28-35.
9. Suksamrarn A., Pattanaprateep P. Selective acetylation of 20-hydroxyecdysone partial synthesis of some minor ecdysteroids and analogues // *Tetrahedron*. – 1995. – V.51. – Pp.10633-10650.
10. Одиноков В.Н., Афонькина С.Р., Шафиков Р.В., Савченко Р.Г., Галютдинов И.В., Халилов Л.М., Шашков А.С. 7,8-Дигидроаналоги экидстероидов // *ЖОрХ*. – 2007. – Т.43, №6. – С.830-837.
11. Haag T., Luu B., Hetru C. Synthesis of putative precursors of ecdysone. Part 3. Synthesis of 3β , 14α , 25-trihydroxy- 5β -cholest-7-en-6-one // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.1*. – 1988. – Pp.2353-2363.

References

1. Butenadt A., Karlson P. [Über die Isolierung eines Metamorphose-Hormons der Insekten in kristallisierter Form]. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1954, vol.9, no.6, pp.389-391.
2. Odinokov V.N., Galyautdinov I.V., Nedopekin D.V., Khalilov L.M., Shashkov A.S., Kachala V.V., Dinan L., Lafont R. [Phytoecdysteroids from the juice of *Serratula coronata* L. (Asteraceae)]. *Insect Biochem. Mol. Biol.*, 2002, vol.32, no.2, pp.161-165.
3. Savchenko R.G., Odinokov V. N. [Hydrogenation of ecdysteroids]. *Steroids*, 2012, vol.77, no.14, pp.1523-1529.
4. Dioh W., Tourette C., Del Signore S., Daudigny L., Dupont P., Balducci C., Dilda P. J., Lafont R., Veillet S. [A Phase 1 study for safety and pharmacokinetics of BIO101 (20-hydroxyecdysone) in healthy young and older adults]. *J Cachexia Sarcopenia Muscle*, 2023, vol.14, no.3, pp.1259-1273.
5. Wiberg K. B. [The Deuterium Isotope Effect]. *Chem. Rev.*, 1955, vol.55, no.4, pp.713-743.
6. Korf S., Bourriquen F., Li W., Nuemann H., Jange K., Beller M. [Recent Developments for the Deuterium and Tritium Labeling of Organic Molecules]. *Chem. Rev.*, 2022, vol.122, no.6, pp.6634-6718.
7. Odinokov V.N., Savchenko R.G., Shafikov R.V., Afon'kina S.R., Khalilov L.M., Kachala V.V., Shashkov A.S. [Stereochemistry of hydride reduction of 20-hydroxyecdysone derivatives]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2005, vol.41, no.9, pp.1296-1305.
8. Savchenko R.G., Kostyleva S.A., Apaeva A.V., Mozgovoj O.S., Sauchuk A.L., Zhabinskii V.N., Mesheryakova E.S., Parfenova L.V., Odinokov V. N. [Molecular rearrangements of poststerone derivative steroid core with formation of unique D-homostructures of pregnane and androstane series]. *Steroids*, 2019, vol.148, pp.28-35.
9. Suksamrarn A., Pattanaprateep P. [Selective acetylation of 20-hydroxyecdysone partial synthesis of some minor ecdysteroids and analogues]. *Tetrahedron*, 1995, vol.51, pp.10633-10650.
10. Odinokov V.N., Afon'kina S.R., Shafikov R.V., Savchenko R.G., Galyautdinov I.V., Khalilov L.M., Shashkov A.S. [7,8-Dihydro analogs of ecdysteroids]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2007, vol.43, no.6, pp.825-833.
11. Haag T., Luu B., Hetru C. [Synthesis of putative precursors of ecdysone. Part 3. Synthesis of 3β , 14α , 25-trihydroxy- 5β -cholest-7-en-6-one]. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.1*, 1988, pp.2353-2363.

С. А. Торосян (к.х.н., с.н.с.)¹, З. Ф. Нуриахметова (к.х.н., м.н.с.)¹,
Э. М. Миннибаева (к.х.н, доц.)², Ф. А. Гималова (д.х.н., проф., в.н.с.)¹

СИНТЕЗ БИС(4-ОКТИЛ-4Н-ТИЕНО[3,2-*b*]ПИРРОЛ-5-ИЛ)МЕТАНА

¹ Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН,
лаборатория синтеза низкомолекулярных биорегуляторов
450054, г. Уфа, пр. Октября, 69; e-mail: fangim@anrb.ru

² Уфимский университет науки и технологий, кафедра технической химии и материаловедения
450078, г. Уфа, ул. Мингажева, 100

S. A. Torosyan¹, Z. F. Nuriakhmetova¹, E. M. Minnibaeva², F. A. Gimalova¹

SYNTHESIS OF BIS(4-OCTYL-4H-THIENO[3,2-*b*]PYRROL-5-YL)-METHANE

¹ Ufa Institute of Chemistry of Ufa Federal Research Centre of the RAS
69, Prospekt Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia; e-mail: fangim@anrb.ru

² Ufa University of Science and Technology
100, Mingazheva Str., Ufa, Russia

Алкилированием метил 4Н-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоксилата бромоктаном в присутствии NaH и тетра-*n*-бутиламмонийиодида в качестве катализатора межфазового переноса в тетрагидрофуране получили соответствующее N-октилпроизводное, которое последующими восстановлением LiAlH₄ до (4-октил-4Н-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-ил)метанола и промотируемой Амберлитом-15 конденсацией превратили в бис(4-октил-4Н-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-ил)метан. Последний при действии N-бромсукцинимиды или комплекса Br₂-диоксан превращается в нерастворимый в органических растворителях полимерный материал.

Ключевые слова: алкилирование; бис(4-октил-4Н-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-ил)метан; восстановление; димеризация; метил 4Н-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоксилат; *n*-октилбромид; N-бром-сукцинимид; N-октилпроизводное; полимер.

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

Олигомеры на основе тиено[3,2-*b*]пирролов и их производных представляют интерес как исходные для синтеза полимеров донорного типа, которые находят применение в различных устройствах: аккумуляторах, сенсорах, фотоэлектрических элементах, органических полевых транзи-

Alkylation of methyl 4H-thieno[3,2-*b*]pyrrole-5-carboxylate with octyl bromide in the presence of NaH and tetra-*n*-butylammonium iodide as a phase transfer catalyst in dioxane gave the corresponding N-octyl derivative, which was subsequently reduced by the action of LiAlH₄ to (4-octyl-4H-thieno[3,2-*b*]pyrrol-5-yl)methanol and stirring with Amberlite-15 in CH₂Cl₂ was converted into bis(4-octyl-4H-thieno[3,2-*b*]pyrrol-5-yl)methane. The latter, under the action of N-bromosuccinimide or the Br₂-dioxane complex, is converted into a polymeric material insoluble in organic solvents.

Key words: alkylation; bis(4-octyl-4H-thieno[3,2-*b*]pyrrole-5-yl)methane; N-bromosuccinimide; dimerization; methyl 4H-thieno[3,2-*b*]pyrrole-5-carboxylate; *n*-octyl bromide; N-octyl derivative; reduction; polymer.

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

сторах и др.¹⁻⁶. Ранее нами были синтезированы метиленразделенные бис-тиено[3,2-*b*]пирролы⁷ и тиено[3,2-*b*]пирропирролы⁸, которые при взаимодействии с NBS или комплексом Br₂-диоксан превращались в нерастворимые в органических растворителях полимерные материалы – продукты окислительной полимеризации исходных мономерных тиено[3,2-*b*]пирролов^{8,9}. Для одного из

Дата поступления 21.06.24

представителей этих полимеров были получены высокие значения удельной емкости разряда (280 мА·ч/год), что предполагает возможность его использования в качестве катодного материала для калий-ионных аккумуляторов ⁹.

В продолжение этих исследований, предполагая возможность получения растворимых полимеров из представителей бис-тиено[3,2-*b*]пирролов с длинной алкильной цепью, в данной работе мы N-алкилированием метил 4Н-тиено[3,2*b*]пиррол-5-карбоксилата **1** октилбромидом получили продукт алкилирования **2**. Далее восстановлением сложноэфирной группы LiAlH₄ в диоксане соединение **2** превратили в спирт **3**.

По ранее разработанной реакции для N-алкилированных бис-тиено[3,2-*b*]пирролов ¹⁰ из спирта **3** выдерживанием с Амберлитом-15 в CH₂Cl₂ ⁷ получили димер **4** (схема 1).

Последний при действии NBS или комплекса Br₂–диоксан привел к кристаллическому полимерному материалу синего цвета. Для улучшения растворимости очевидна необходимость введения в структуру полимера вместо *n*-C₈H₁₇ более длинных алкильных радикалов, например, типа *n*-C₂₀H₄₁, как было оправдано нами ранее в случае фуллеренов ¹¹.

Экспериментальная часть

ИК спектры получены на спектрофотометре «IR Prestige-21 Shimadzu» для образцов в тонком слое. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записаны на спектрометрах «Bruker AM-300» с рабочими частотами 300.13 и 75.47 МГц и «Bruker AVANCE-500» с рабочими частотами 500.13 и 125.77 МГц соответственно, внутренний стандарт – ТМС. Масс-спектры получены на масс-спектрометрах «Thermo Finnigan MAT 95XP» (ионизационное напряжение 70 эВ. Температура ионизационной камеры 200 °С, температура ввода пробы 5–270 °С, скорость подъема температуры 22 °С/мин) и LCMS-2010EV (Shimadzu) (шприцевой ввод, раствор об-

разца 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 5В). Данные элементного анализа синтезированных соединений получены на СНNS-анализаторе EVRO EA-3100. Ход реакции контролировали методом ТСХ на пластинках «Сорбфил» (Россия) с обнаружением веществ смачиванием пластинок раствором анисового альдегида и серной кислоты в этаноле с последующим нагреванием при 120–150 °С. Продукты синтеза выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (30–60 г адсорбента на 1 г вещества).

Метил 4-октил-4Н-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоксилат (2**).** К суспензии 26.0 мг (1.10 ммоль) NaN (предварительно отмытой безводным гексаном из 55% суспензии в минеральном масле) и 6 мг *n*-Bu₄NI в 10 мл безводного ТГФ при перемешивании в атмосфере аргона добавляли по каплям раствор 50 мг (0.28 ммоль) тиено[3,2-*b*]пиррола **1** в 2 мл ТГФ, массу перемешивали в течение 15 мин. Затем в реакционную массу по каплям добавляли 64.0 мг (0.33 ммоль) бромистого октила, перемешивали при нагревании до израсходования исходного тиенопиррола (контроль по ТСХ). Массу охлаждали до комнатной температуры и разлагали добавлением насыщенного раствора NH₄Cl, продукт экстрагировали CH₂Cl₂ (3×20 мл). Растворитель упарили, остаток очищали колоночной хроматографией на SiO₂ (элюент – петролейный эфир–этилацетат, 4:1) и получили 75 мг (92%) соединения **2** в виде темно-желтого маслообразного вещества. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2952, 2922, 2855, 1705, 1533, 1489, 1464, 1435, 1405, 1398, 1368, 1362, 1313, 1240, 1225, 1173, 1102, 1084, 968, 823, 775, 759. 722, 665. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 0.87 т (3H, *J* 6.8 Гц, CH₃), 1.26–1.29 м (10H, CH₂), 1.80 квин (2H, *J* 7.3 Гц, CH₂), 3.86 с (3H, OCH₃), 4.47 т (2H, *J* 7.3 Гц,

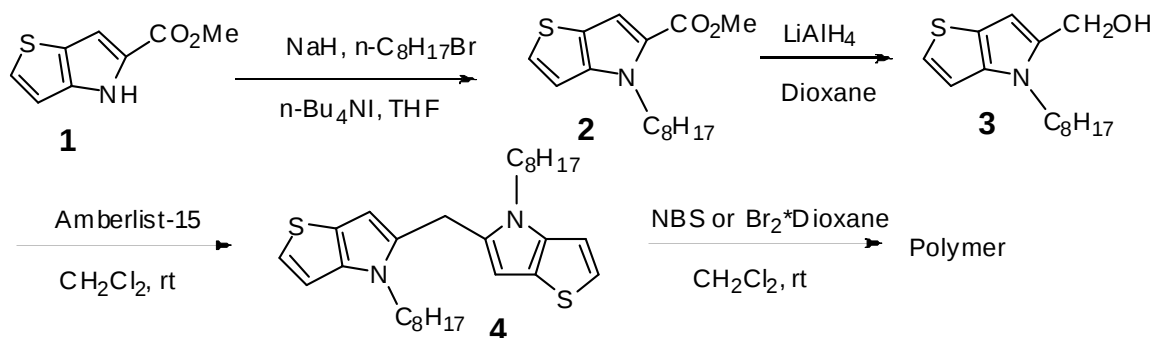


Схема 1

NCH₂), 6.93 д (1H, *J* 5.3 Гц, H³), 7.18 с (1H, H⁶), 7.32 д (1H, *J* 5.4 Гц, H²). Спектр ЯМР ¹³С (125 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 14.07 (CH₃), 22.62 (CH₂), 26.88 (CH₂), 29.19, 29.28, 31.11, 31.79 (CH₂), 47.60 (NCH₂), 51.22 (OCH₃), 109.28 (C⁶), 110.35 (C³), 121.85 (C^{6a}), 125.82 (C⁵), 129.04 (C²), 145.21 (C^{3a}), 161.92 (CO₂). Масс-спектр (ХИ, 250 °С), *m/z* (*I*_{отн}, %): 294 [M+H]⁺ (100), 335 [M+H+MeCN]⁺ (37).

(4-Октил-4Н-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-ил)метанол (3). К перемешиваемой суспензии 22.0 мг (0.57 ммоль) LiAlH₄ в безводном диоксане в атмосфере аргона прибавляли по каплям раствор 0.14 г (0.48 ммоль) соединения **2** в мл безводного диоксана. Реакционную массу перемешивали до полного израсходования исходного **2** (контроль методом ТСХ), затем разлагали добавлением раствора NH₄Cl. Диоксан упарили, продукт реакции экстрагировали CH₂Cl₂ (3×10 мл). Объединенные органические слои промывали насыщенным раствором NaCl, сушили MgSO₄, упаривали, остаток очищали колоночной хроматографией на SiO₂ (петролейный эфир–этилацетат, 4:1 1:1) и получили 98.0 мг (78%) спирта **3** в виде желтого маслянистого вещества. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2956, 2923, 2854, 1516, 1464, 1396, 1371, 1350, 1301, 1240, 1044, 715. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 500 МГц), δ, м.д. (*J*, Гц): 0.86 т (3H, *J* 6.8 Гц, CH₃), 1.26–1.34 м (12H, CH₂), 1.83 квин (2H, *J* 7.3 Гц, CH₂), 3.98 т (1H, *J* 5.6 Гц, OH), 4.18 т (2H, *J* 7.4 Гц, NCH₂), 4.65 д (2H, *J* 5.6 Гц, OCH₂), 6.26 с (1H, H⁶), 7.04 д (1H, *J* 5.3 Гц, H³), 7.10 д (1H, *J* 5.3 Гц, H²). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, 75 МГц), δ, м.д.: 13.43 (CH₃), 22.38 (CH₂), 26.74 (CH₂), 29.05, 29.13, 30.77, 31.63 (CH₂), 45.41 (NCH₂), 56.51 (OCH₂), 99.73 (C⁶), 110.67 (C³), 121.39 (C^{6a}), 122.17 (C⁵), 138.15 (C²), 140.99 (C^{3a}). Найдено, %: С 68.21, Н 8.49, N 5.46, S 12.58. C₁₀H₂₃NOS Вычислено, %: С 67.88, Н 8.73, N 5.28, S 12.08.

Бис(4-октил-4Н-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-ил)-метан (4). 0.1 г (0.38 ммоль) спирта **3** растворяли в 10 мл CH₂Cl₂, добавили 0.30 г Амберлита-15, реакционную массу перемешивали на магнитной мешалке до израсходования исходного спирта (контроль методом ТСХ). Катионит отфильтровали, растворитель упарили, остаток очищали на колонке с SiO₂ (элюент – EtOAc–петролейный эфир, 1:5) получили 0.12 г (66%) соединения **4**. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2953, 2923, 2855, 1705, 1700, 1663, 1534, 1464, 1434, 1398, 1368, 1362, 1313, 1240, 1224, 1171, 1103, 1084, 776, 758, 720. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 300 МГц), δ, м.д. (*J*, Гц): 0.89 т (3H, *J* 7.0 Гц, CH₃), 1.22–1.29 м (12H, CH₂), 1.81 квин (2H, *J* 6.9 Гц, CH₂), 3.87 с (2H, CH₂), 4.48 т (2H, *J* 7.3 Гц, NCH₂), 6.93 д (1H, *J* 5.2 Гц, H³), 7.19 с (1H, H⁶), 7.32 д (1H, *J* 5.4 Гц, H²). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, 75 МГц), δ, м.д.: 14.11 (CH₃), 22.65 (CH₂), 27.01 (CH₂), 29.23, 29.26, 29.31, 31.14, 31.82 (CH₂), 47.60 (NCH₂), 109.19 (C⁶'), 110.53 (C³'), 121.85 (C^{6a}'), 129.07 (C²'), 134.37 (C⁵'), 145.22 (C^{3a}'). Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 483 [M+H]⁺ (100). C₂₉H₄₉N₂S₂.

Взаимодействие бис-тиенопиррометана **4 с NBS.** К раствору 40 мг (0.083 ммоль) соединения **4** в 5 мл CH₂Cl₂ добавляли порциями эквимолярное количество NBS, массу перемешивали до израсходования исходного бис-тиенопиррометана (контроль по ТСХ, элюент – петролейный эфир–этилацетат, 5:1). Выпавший осадок темно-синего цвета отфильтровали, промывали 6–8 раз органическими растворителями (петролейный эфир, этилацетат, хлороформ, ацетон, CH₂Cl₂ и др.). Осадок сушили в вакууме, получали порошок синего цвета. Выход 20 мг. ИК спектр (в масле), ν, см⁻¹: 3600–3800 (неразрешенная), 1692 сл, 1463 с, 1376 ср, 1221 ср, 1125 ср, 1045 с, 916 ср, 799 сл, 721 сл. Найдено, %: С 62.66; Н 6.46; Br 14.84; N 5.40; S 12.01. Вычислено, %: С 62.35, Н 6.86, Br 14.30, N 5.01, S 11.48.

Анализы (измерения, расчеты) выполнены на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ РАН.

Литература

1. Patil A.O., Heeger A.J., Wudl F. Optical Properties of Conducting Polymers // *Chem. Rev.*– 1988.– V.88, №1.– Pp.183–200.
2. Arias A.C., MacKenzie J.D., McCulloch I., Rivnay J., Salleo A. Materials and Applications for Large Area Electronics: Solution-Based Approaches // *Chem. Rev.*– 2010.– V.110, №1.– Pp.3–24.
3. Jones C., Boudinet D., Xia Y., Denti M., Das A., Facchetti A., Driver T.G. Synthesis and Properties of Semiconducting Bispyrrolothiophenes for Organic Field-Effect Transistors // *Chem. Eur. J.*– 2014.– V.20, №20.– Pp.5938–5945.
4. Bulumulla Ch., Gunawardhana R., Yoo R., Mills C.R., Kularatne R.N., Jackson T.N., Biewer M.C., Gomes

References

1. Patil A.O., Heeger A.J., Wudl F. [Optical Properties of Conducting Polymers]. *Chem. Rev.*, 1988, vol.88, no.1, pp.183–200.
2. Arias A.C., MacKenzie J.D., McCulloch I., Rivnay J., Salleo A. [Materials and Applications for Large Area Electronics: Solution-Based Approaches]. *Chem. Rev.*, 2010, vol.110, no.1, pp.3–24.
3. Jones C., Boudinet D., Xia Y., Denti M., Das A., Facchetti A., Driver T.G. [Synthesis and Properties of Semiconducting Bispyrrolothiophenes for Organic Field-Effect Transistors]. *Chem. Eur. J.*, 2014, vol.20, no.20, pp.5938–5945.
4. Bulumulla Ch., Gunawardhana R., Yoo R., Mills C.R., Kularatne R.N., Jackson T.N., Biewer M.C., Gomes

- E.D., Stefan M.C. The Effect of Single Atom Replacement on Organic Thin Film Transistors: Case of Thieno[3,2-*b*]pyrrole vs Furo[3,2-*b*]pyrrole // *J. Mater. Chem. C*.– 2018.– V.6, №37.– Pp.10050-10058.
5. Bulumulla Ch., Kularatne R.N., Gunawardhana R., Nguyen H.Q., McCandless G.T., Biewer M.C., Stefan M.C. Incorporation of Thieno[3,2-*b*]pyrrole into Diketopyrrolopyrrole-Based Copolymers for Efficient Organic Field Effect Transistors // *ACS Nacro Lett.*– 2018.– V.7, №6.– Pp.629-634.
 6. Nguen H.Q., Rainbolt E.A., Sista P., Stefan M.C. Synthesis and Polymerization of Fused-Ring Thienodipyrrole Monomers // *Macromol. Chem. Phys.*– 2012.– V.213, №4.– Pp.425-430.
 7. Torosyan S.A., Zagitov V.V., Gimalova F.A., Biglova R.Z., Miftakhov M.S. Self-condensation of N-substituted (4H-thieno[3,2-*b*]pyrrol-5-yl)methanols into bis(thienopyrrolyl)methanes // *Mendeleev Commun.*– 2018.– V.28, №2.– Pp.192-194.
 8. Торосян С.А., Нуриахметова З.Ф., Гималова Ф.А., Мифтахов М.С. Новые 4*R*-5-(1H-пиррол-2-илметил)-4H-тиено[3,2-*b*]пирролы в реакциях с NBS // *ЖОрХ*.– 2019.– Т.55, №12.– С.1921-1925.
 9. Miftakhov M.S., Torosyan S.A., Gimalova F.A., Khursan S.L., Nuriakhmetova Z.F., Shchurik E.V., Kraevaya O.A., Shestakov A.F., Troshin P.A. New polymers based on thieno[3,2-*b*]pyrrole derivatives and their electrochemical properties // *Polymer Chem.*– 2023.– Is.44.– Pp.4986-4993.
 10. Торосян С.А., Гималова Ф.А., Загитов В.В., Ерастов А.С., Мифтахов М.С. Синтез N-замещенных производных метил 4H-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоксилата // *ЖОрХ*.– 2018.– Т.54, №6.– С.909-913.
 11. Торосян С.А., Михеев В.В., Биглова Ю.Н., Мифтахов М.С. Липофильные фуллерены // *ЖОрХ*.– 2015.– Т.51, №8.– С.1079-1082.
 5. Bulumulla Ch., Kularatne R.N., Gunawardhana R., Nguyen H.Q., McCandless G.T., Biewer M.C., Stefan M.C. [Incorporation of Thieno[3,2-*b*]pyrrole into Diketopyrrolopyrrole-Based Copolymers for Efficient Organic Field Effect Transistors]. *ACS Nacro Lett.*, 2018, vol.7, no.6, pp.629-634.
 6. Nguen H.Q., Rainbolt E.A., Sista P., Stefan M.C. [Synthesis and Polymerization of Fused-Ring Thienodipyrrole Monomers]. *Macromol. Chem. Phys.*, 2012, vol.213, no.4, pp.425-430.
 7. Torosyan S.A., Zagitov V.V., Gimalova F.A., Biglova R.Z., Miftakhov M.S. [Self-condensation of N-substituted (4H-thieno[3,2-*b*]pyrrol-5-yl)methanols into bis(thienopyrrolyl)methanes]. *Mendeleev Commun.*, 2018, vol.28, no.2, pp.192-194.
 8. Torosyan S.A., Nuriakhmetova Z.F., Gimalova F.A., Miftakhov M.S. [New 4-Substituted 5-(1H-Pyrrol-2-ylmethyl)-4H-thieno[3,2-*b*]pyrroles and Their Reactions with N-Bromosuccinimide]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2019, vol.55, no.12, pp.1907-1911.
 9. Miftakhov M.S., Torosyan S.A., Gimalova F.A., Khursan S.L., Nuriakhmetova Z.F., Shchurik E.V., Kraevaya O.A., Shestakov A.F., Troshin P.A. [New polymers based on thieno[3,2-*b*]pyrrole derivatives and their electrochemical properties]. *Polymer Chem.*, 2023, is.44, pp.4986-4993.
 10. Torosyan S.A., Gimalova F.A., Zagitov V.V., Erastov A.S., Miftakhov M.S. [Synthesis of N-Substituted Methyl 4H-Thieno[3,2-*b*]pyrrole-5-carboxylates]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2018, vol.54, no.6, pp.912-917.
 11. Torosyan S.A., Mikheev V.V., Biglova Yu.N., Miftakhov M.S. [Lipophilic fullerenes]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2015, vol. 51, no.8, pp.1057-1060.

В. А. Бабкин (д.х.н., проф.)¹, Д. С. Андреев (ст. преп.)¹, А. В. Игнатов (лаб.-иссл.)¹,
И.Л. Хабибуллин (д.ф.-м.н., проф.)², Е. С. Титова (к.х.н., доц.)^{3а,4},
А. И. Рахимов (д.х.н., проф.)^{3а}, Н. А. Шрейберт (д.х.н., проф.)^{3б}

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ИНИЦИИРОВАНИЯ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ФТОРИД БОРА–ФТОРИСТЫЙ ВОДОРОД И ФТОРИД БОРА–ВОДА В ТОЛУОЛЕ

¹ Себряковский филиал Волгоградского государственного технического университета,
кафедра «Математические и естественно-научные дисциплины»

403343, Волгоградская область, г. Михайловка, ул. Мичурина, 21; e-mail: babkin_v.a@mail.ru

² Уфимский университет науки и технологий, кафедра прикладной физики

450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32; e-mail: habibi.bsu@mail.ru

³ Волгоградский государственный технический университет,

^а кафедра «Органическая химия»; ^б кафедра «Промышленная экология и безопасность жизнедеятельности»
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28; e-mail: organic@vstu.ru

⁴ Волгоградский государственный медицинский университет, кафедра «Органическая химия»
400131, Волгоград, пл. Павших Борцов, 1; e-mail: titova0512@rambler.ru

V. A. Babkin¹, D. S. Andreev¹, A. V. Ignatov¹, I. L. Khabibullin²,
E. S. Titova^{3а,4}, A. I. Rakhimov³, N. A. Shreibert³

STUDY OF THE MECHANISM OF STYRENE INITIATION REACTION IN THE PRESENCE OF BORON FLUORIDE–HYDROGEN FLUORIDE AND BORON FLUORIDE–WATER CATALYSTS IN TOLUENE

¹ Sebyakovsky Branch of Volgograd State Technical University

21, Michurina Str., Mikhailovka, 403343, Volgograd, Russia; e-mail: babkin_v.a@mail.ru

² Ufa University of Science and Technology

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

³ Volgograd State Technical University

28, Prospekt Lenina Str., 400005, Volgograd, Russia; e-mail: organic@vstu.ru

⁴ Volgograd State Medical University

1, Ploschad Pavshikh Bortsov Str., 400131, Volgograd, Russia; e-mail: titova0512@rambler.ru

Классическим квантово-химическим методом *ab initio* изучен механизм инициирования катионной полимеризации стирола в присутствии катализаторов фторид бора–фтористый водород и фторид бора–вода, растворитель – толуол. Суммарный заряд на атомах изучаемой молекулярной системы вдоль всей координаты реакции равен нулю. Мультиплетность (*M*) при этом равнялась 1, так как $M = 2S + 1$, где *S* – суммарный спин изучаемой молекулярной системы равен 0, так как в основном состоянии все электроны спарены. Установлено, что с увеличением количества стирола в изучаемых реакциях энергия активации и тепловые эффекты уменьшаются.

The mechanism of initiation of cationic polymerization of styrene has been studied by the classical quantum-chemical *ab initio* method. The catalysts are boron fluoride–hydrogen fluoride and boron fluoride–water. The solvent is toluene. The total charge on the atoms of the studied molecular system along the entire reaction coordinate is zero. The multiplicity (*M*) was equal to 1, since $M = 2S + 1$, where *S* is the total spin of the studied molecular system and is equal to 0, since in the ground state all electrons are paired. It was found that with an increase in the amount of styrene in the reactions under study, the activation energy and thermal effects decrease, both for the catalyst– boron fluoride–water and for the catalyst boron fluoride–hydrogen fluoride.

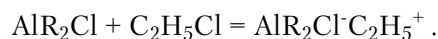
Дата поступления 11.07.23

Ключевые слова: катализатор фторид бора–вода; катализатор фторид бора–фтористый водород; метод *ab initio*; стирол; тепловой эффект реакции; энергия активации.

Стирол является весьма реакционноспособным мономером и занимает значительное место в истории катионной полимеризации¹. Хотя по физическим свойствам катионный полистирол не подходит для широкого промышленного использования, он был и в настоящее время остается практически единственным объектом лабораторных кинетических исследований и изучения механизма реакций. Самым существенным недостатком катионных полистиролов с промышленно-технологической точки зрения является их сравнительно низкий молекулярный вес и хрупкость, поэтому так мало работ по изучению свойств таких продуктов. Напротив, при различных радикальных процессах полимеризации можно достаточно просто и дешево получать высокомолекулярные образцы, находящие широкое применение¹. Способность этого мономера к катионной полимеризации была описана еще в прошлом веке; интерес к стиролу возник после публикаций Вильямса^{2,3}, который изучил механизм и исследовал кинетику катионной полимеризации. Наиболее фундаментальные исследования по катионной полимеризации стирола начались после того, как был опубликован обзор Матизона⁴, и сформировались два существенно важных направления: 1 – полимеризация стирола, инициированная алкилалюминиевыми соединениями и 2 – псевдокатионная полимеризация. Существенный вклад в эту область полимерной химии своими систематическими работами внесли японские исследователи из Киото, возглавляемые профессором Хигасимурой. Они получили обширную информацию по всем аспектам кинетики и особенностям механизма катионной полимеризации стирола. Одновременно с этими систематическими исследованиями появились новые интересные идеи, например по катионной полимеризации стирола в присутствии электроноакцепторов или при наложении электрического поля. Интересные исследования по изучению механизма полимеризации стирола были выполнены в присутствии инициаторов на основе алкилалюминия. Первое сообщение в научной литературе о возможности полимеризации стирола в присутствии триэтилалюминия и устойчивых протонодоноров, таких как H₂O или HCl, было сделано Зинном с сотр.⁵ Они изучали полимеризацию стирола и других олефинов, используя типичные инициаторы Циглера-Натта, и установили, в частности, что инициирование полимеризации стирола легко происходит при введении в систему стирол/AlEtCl₂ в толуоле небольших

Key words: *ab initio* method; activation energy; boron fluoride–hydrogen fluoride catalyst; boron fluoride–water catalyst; styrene; thermal reaction effect.

количеств воды или HCl⁵. Эти эксперименты необходимо проводить в условиях высокого вакуума, так как очистки стирола и толуола с помощью LiAlH₄ и атмосферы тщательно очищенного азота недостаточно для полного удаления следов протогенных примесей. Эксперименты были выполнены следующим образом: сначала предварительно прогретый и откачанный стеклянный прибор наполняли высушенным с помощью триэтилалюминия азотом, затем мономер сушили при перемешивании с AlEt₃ (AlEt₃ был предварительно обработан хлоридом калия при 100 °C) и перегоняли в реакционную колбу, содержащую AlEtCl₂. Реакция не происходила при перемешивании компонентов даже при комнатной температуре. Мономер можно было отогнать от алкилалюминия без заметного изменения. Однако если к смеси стирол/AlEtCl₂ добавить следы воды, то система окрашивается в оранжевый цвет и начинается полимеризация. Смесь стирол/AlEt₃/толуол, которую не активируют следы воды, легко полимеризуется в присутствии газообразного HCl. Не было возможности указать точно, какое количество протогенных примесей необходимо для инициирования. Следует лишь отметить, что осушенный с помощью LiAlH₄ мономер содержит достаточные количества катионогенов («сокатализатор») для инициирования полимеризации в присутствии AlRCl₂ или AlR₂Cl, однако мономер, перегнанный над AlR₃, без добавления воды или HCl, не полимеризуется⁴. Эти авторы хотели установить особенности механизма полимеризации, инициированной системами Циглера-Натта, и поэтому они не пытались до конца выяснить причины указанных выше явлений и не изучали также продукты реакции. Советскими исследователями⁶ была описана полимеризация стирола, инициированная AlEt₂Cl в присутствии различных соединений, таких, как H₂O, CH₃COOH, C₆H₅COOH, гидратов солей LiCl·xH₂O, MgCl₂·xH₂O в бензоле при 20 °C. Было установлено, что чистый диэтилалюминийхлорид не активен в реакции, однако AlEt₂Cl/протонодонор является активной инициирующей системой, AlEt₃ с тем же самым протонодонором не инициирует полимеризацию⁶. Если же реакцию проводить в этилхлориде, то смесь AlEt₂Cl/протонодонор вызывает бурную полимеризацию; это привело авторов к выводу, что инициирующая ионная пара возникает из C₂H₅Cl в результате следующего процесса:



Хотя такая схема на первый взгляд и привлекательна, и инициирование по такому механизму, вероятно, может иметь место и с другими, более подходящими алкилгалогенидами (т.е. с такими, которые способствуют повышению устойчивости карбениевых ионов), в этом конкретном случае, по мнению Дж. Кеннеди¹, инициирование обусловлено главным образом примесями OH^- или H_2O , присутствующими в этилхлориде. Отечественные авторы не привели каких-либо данных о методах очистки растворителя – химического соединения, которое обычно содержит HCl в количестве большем, чем следы, остающиеся в результате технологического процесса производства. Дж. Кеннеди было установлено, что если этилхлорид обработать KOH , то система $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ почти полностью теряет активность в инициировании полимеризации стирола даже при большом избытке этилхлорида, т.е. если его используют в качестве реакционной среды¹.

Исследователи полимеризовали стирол в присутствии практически всех известных катионных инициирующих систем: кислот Бренстеда, кислот Льюиса, алкилметаллов, солей карбениевых ионов, иода, различных глин и т.д.¹. Однако до настоящего времени систематического изучения механизмов элементарных актов катионной полимеризации стирола в присутствии различных растворителей и катализаторов квантово-химическими методами не проводилось, в частности, в присутствии классических катализаторов фторид бора– фтористый водород (вода).

Толуол является широко известным индифферентным растворителем, применяемым в реакции катионной полимеризации различных олефинов⁷.

В процессе исследования катионной полимеризации различных олефинов в XX веке влиянию индифферентных растворителей уделялось недостаточное внимание, и часто их влияние считалось аналогичным реакциям, происходящим в вакууме или без растворителя⁸. Однако в индифферентных растворителях скорости реакций часто отличаются от скоростей, наблюдаемых в отсутствие растворителя⁹. Выбор оптимального растворителя может значительно повлиять на скорость и качество полимеризации. Определенные индифферентные растворители могут значительно ускорить реакцию и увеличить молекулярную массу полимера. Это позволяет более точно контролировать и оптимизировать процесс полимеризации для получения полимеров с желаемыми свойствами. Понимание влияния индифферентных растворителей на катионную полимеризацию олефинов является важным аспектом исследования.

В связи с этим, авторами были поставлены следующие задачи: выяснить влияние индифферентного растворителя на механизм и энергетику

инициирования стирола в присутствии катализаторов $\text{BF}_3\text{--HF}$ и $\text{BF}_3\text{--H}_2\text{O}$ в толуоле различного стехиометрического состава $1(\text{BF}_3) : 1(\text{HF} / \text{H}_2\text{O}) : 1(\text{стирол}) : 1(\text{толуол})$, $1:1:1:2$, $1:1:1:3$, $1:1:1:4$ и $1:1:1$ (в отсутствие толуола) через расчет теоретическим квантовохимическим методом *ab initio*, оценить значения активационных барьеров (E_A) и тепловых эффектов (Q) и произвести сравнение с ранее проведенными расчетами *n*-метилстирола в присутствии тех же компонентов¹⁰.

Методическая часть

Для исследования механизма первой стадии катионной полимеризации систем $\text{BF}_3\text{--HF}$ –стирол–толуол (**I**) и $\text{BF}_3\text{--H}_2\text{O}$ –стирол–толуол (**II**) стехиометрического состава $1:1:1$, $1:1:1:1$, $1:1:1:2$, $1:1:1:3$ и $1:1:1:4$ был выбран классический квантовохимический метод *ab initio* в базе $6\text{-}311\text{G}^{**}$, показавший себя одним из лучших для оценивания квантовохимических параметров^{11, 12}. При моделировании процессов использовалось программное обеспечение^{13–15}.

Моделирование выполнялось в соответствии с правилом Марковникова – протон атакует наиболее гидрогенизированный углеродный атом стирола $\text{C}(1)$. Нами было проведено исследование механизма инициирования с использованием методики, которая ранее была применена в работах^{16–19}. Для системы (**I**) была выбрана связь $\text{R}_{\text{C}(1)\text{--H}(17)}$ в качестве координаты реакции, а для системы (**II**) – $\text{R}_{\text{C}(1)\text{--H}(18)}$. Мультиплетность M была равна 1, так как $M = 2S + 1$, где S – суммарный спин, который в данном случае равен 0, поскольку все электроны спарены. Важно отметить, что на протяжении всего процесса взаимодействия катализатора и стирола выполнялся закон сохранения заряда.

Результаты и их обсуждение

Результаты расчетов позволяют получить более подробное представление о механизме инициирования катионной полимеризации стирола в присутствии катализаторов $\text{BF}_3\text{--HF}$ и $\text{BF}_3\text{--H}_2\text{O}$ в толуоле. На рис. 1 и 2 представлены исходные модели (**I**) и (**II**) с соотношением компонентов $1:1:1:1$. Конечные структуры после взаимодействия катализатора с мономером показаны на рис. 3 и 4.

Изменения общей энергии системы вдоль выбранных координат реакции представлены на рис. 5 и 6. Изменения зарядов на атомах моделей показаны на рис. 7 и 8. В табл. 1 и 2 приведены значения энергий активации и тепловых эффектов систем (**I**) и (**II**) в толуоле с различным стехиометрическим составом. Для систем стехиометрического состава $1:1:1$, $1:1:1:2$, $1:1:1:3$, $1:1:1:4$ построение модели аналогично.

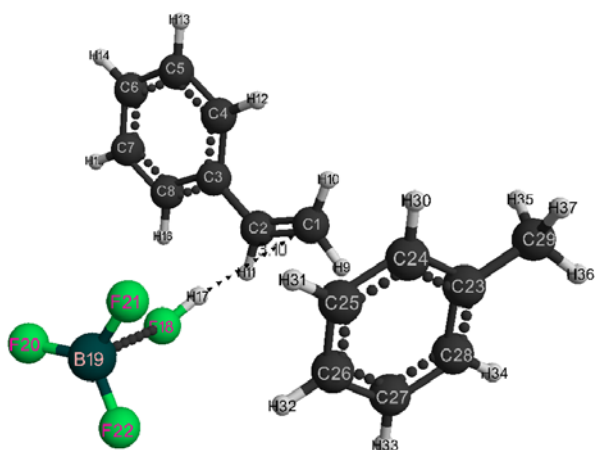


Рис. 1. Структура исходной модели (I) в толуоле стехиометрического состава 1:1:1:1

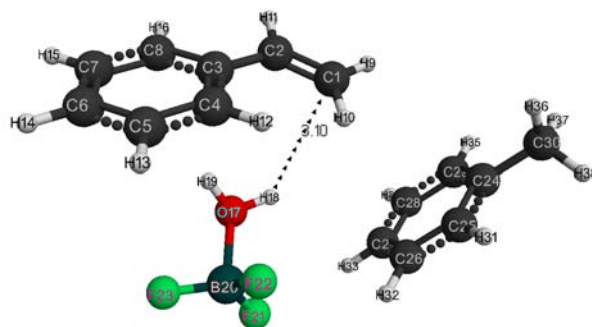


Рис. 2. Структура исходной модели (II) в толуоле стехиометрического состава 1:1:1:1

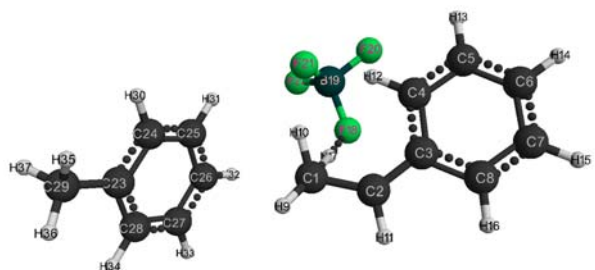


Рис. 3. Конечная структура взаимодействия (I) в толуоле стехиометрического состава 1:1:1:1

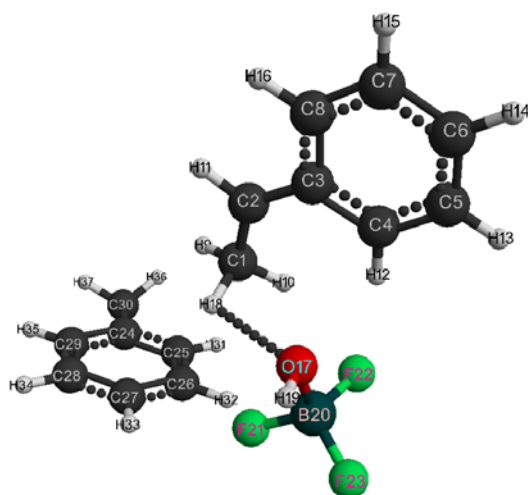


Рис. 4. Конечная структура взаимодействия (II) в толуоле стехиометрического состава 1:1:1:1

Из анализа поведения фрагментов реакции, таких как катализатор и мономер (разрыв связей Н–F и образование новых связей Н–C_ω), изменения общей энергии молекулярных систем вдоль координат реакций (рис. 5) и перераспределения зарядов (рис. 7) видно, что для системы (I) BF₃–HF–стирол–толуол механизм инициирования представляет собой обычное акцептирование протона из комплекса BF₃–HF и его присоединение к наиболее гидрогенизированному атому стирила, при этом одновременно двойная π-связь мономера превращается в σ-одинарную связь.

Таблица 1

E_а и Q реакции в системе (I)

№ п/п	BF ₃ –HF–стирол–толуол	E _а , кДж/моль	Q, кДж/моль
1	1:1:1:0	86	26
2	1:1:1:1	91	42
3	1:1:1:2	82	8
4	1:1:1:3	81	0
5	1:1:1:4	84	-3

Как видно из табл. 1, энергия активации реакции находится в диапазоне 81–91 кДж/моль, а увеличение количества толуола может поменять характер реакции с эндотермической на экзотермическую. В случае с *n*-метилстиролом¹⁰ в присутствии катализатора BF₃–HF, энергия активации находится в диапазоне 73–79 кДж/моль, что на 8–12 кДж/моль меньше, чем со стирилом.

В системе (II) изменение общей энергии вдоль координаты реакции (рис. 6) и изменение зарядов в процессе реакции (рис. 8), показывает, что механизм инициирования представляет собой согласованный процесс с одновременным разрывом связи О–Н и превращением π-связи мономера в σ-связь, а также образованием новых связей О–С и С–Н.

Таблица 2

E_а и Q реакции в системе (II)

№ п/п	BF ₃ –H ₂ O–стирол–толуол	E _а , кДж/моль	Q, кДж/моль
1	1:1:1:0	145	129
2	1:1:1:1	142	126
3	1:1:1:3	123	86
4	1:1:1:4	128	86

Как видно из табл. 2, энергия активации для реакции с участием стирила находится в диапазоне 118–145 кДж/моль¹⁰, а с *n*-метилстиролом – 116–136 кДж/моль, что на 2–9 кДж/моль меньше. Это показывает, что наличие метильной группы уменьшает диапазон значения энергии активации для системы и с катализатором BF₃–HF, и с BF₃–H₂O. В связи с тем, что заряды на атомах, непосредственно участвующих в реакции инициирования в присутствии этих катализаторов (на атомах C(1), C(2), и на инициирующих частицах Н(17) и

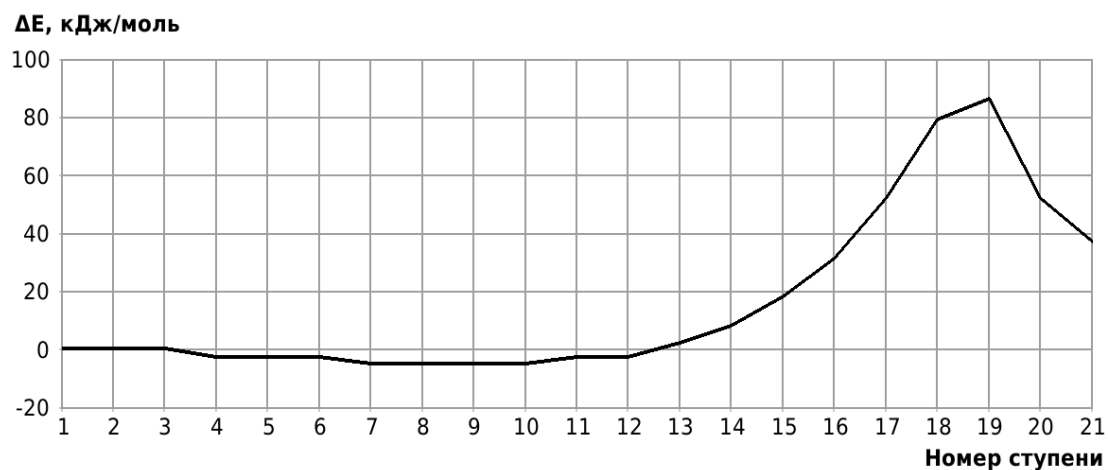


Рис. 5. Изменение общей энергии (E_0) изучаемой реакции в системе (I) стехиометрического состава 1:1:1:1 (№1-21 – ступени взаимодействия).

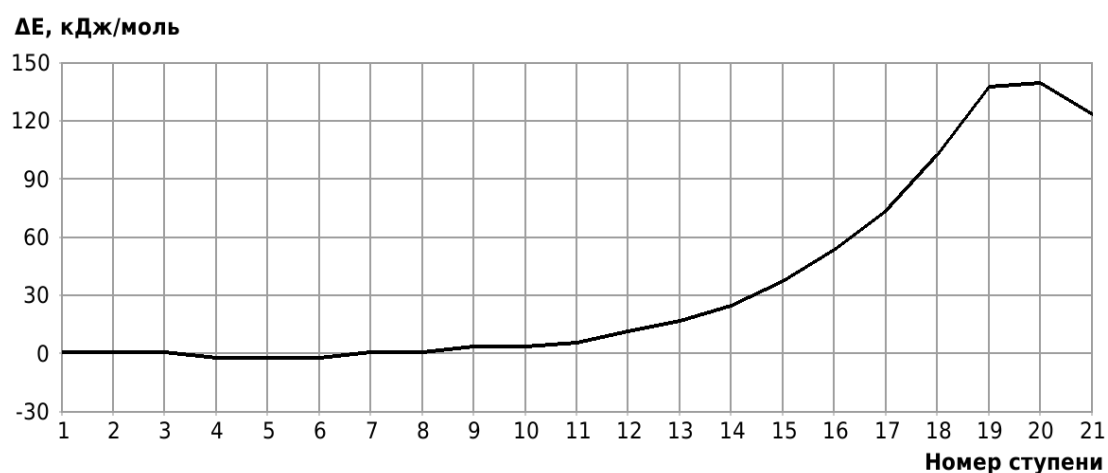


Рис. 6. Изменение общей энергии (E_0) изучаемой реакции в системе (II)

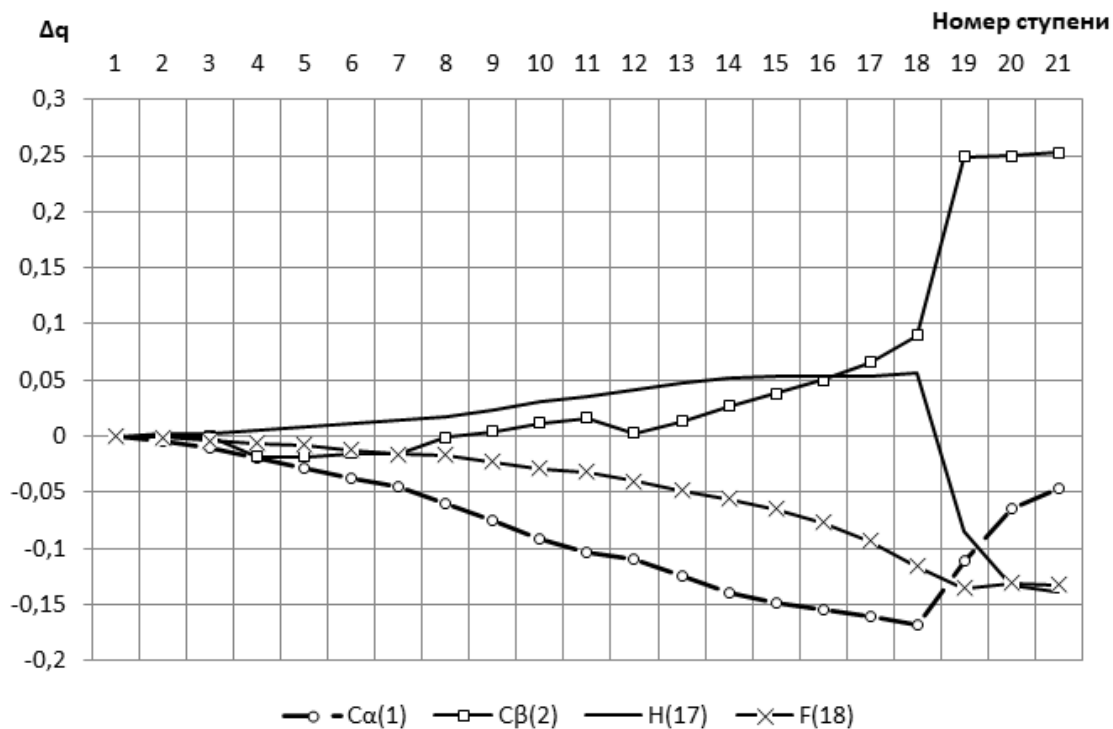


Рис. 7. Изменение зарядов вдоль координаты реакции на атомах, непосредственно участвующих в реакции ($C_{\alpha}(1)$, $C_{\beta}(2)$, $H(17)$, $F(18)$) в системе (I) стехиометрического состава 1:1:1:1

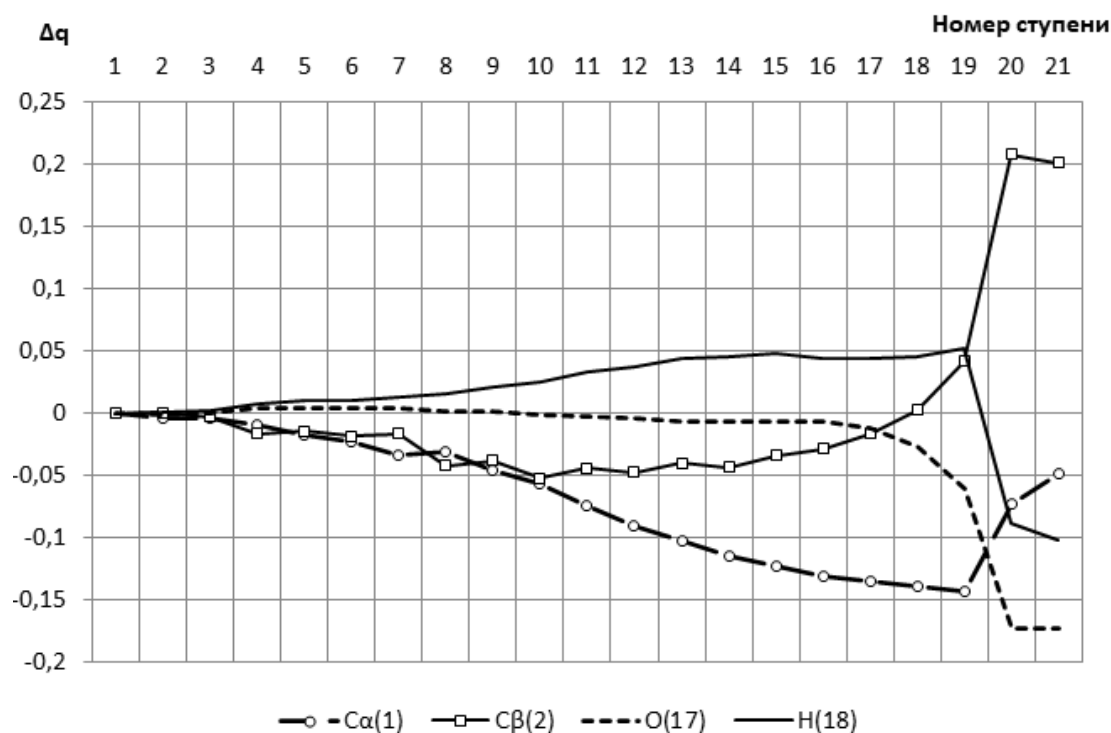


Рис. 8. Изменение зарядов вдоль координаты реакции на атомах, непосредственно участвующих в реакции ($C_{\alpha}(1)$, $C_{\beta}(2)$, $O(17)$, $H(18)$) в системе (II) стехиометрического состава 1:1:1:1

$H(18)$), как в случае стирола, так в случае *n*-метилстирола, практически не отличаются, то доминирующим фактором, влияющим на энергию активации, являются обменные взаимодействия.

Таким образом, проведено первое систематическое исследование механизма инициирования катионной полимеризации стирола в присутствии катализаторов BF_3-HF (I) и BF_3-H_2O (II) в толуоле с различным стехиометрическим составом. Мы также получили значения энергии активации и тепловых эффектов для этих реакций и провели сравнение с данными расчетов систем с *n*-метил-

стиролом. Результаты показывают, что с увеличением количества толуола энергия активации и тепловой эффект уменьшаются как в системе (I), так и в системе (II). Установлено, что наличие метильной группы уменьшает диапазон значения энергии активации и для системы с катализатором BF_3-HF , и с BF_3-H_2O .

Эти результаты могут быть полезными для дальнейших исследований в области катионной полимеризации и разработки новых катализаторов для данного процесса.

Литература

1. Кеннеди Дж. Катионная полимеризация олефинов. – М.: Мир, 1978. – 431 с.
2. Williams G. Kinetics of the catalysed polymerisation of styrene. Part I. Experimental methods and some general features of stannic chloride catalysis // *Journal of the Chemical Society*. – 1938. – Pp.246-253.
3. Williams G. Kinetics of the catalysed polymerisation of styrene. Part III. On the mechanism of metal chloride catalysis // *Journal of the Chemical Society*. – 1940. – Pp.775-784.
4. Матизон А. Катионная полимеризация. – М.: Мир, 1966. – С.203.
5. Sinn H., Winter H., Tirpitz W. Polymerisations- und isomerisierungsaktivitat von aluminiumtrialkyl, alkylaluminiumhalogeniden und ziegler-mischkatalysatoren. // *Die Makromolekulare Chemie*. – 1961. – V.48. – Pp.59-71.
6. Тинякова Е.И., Журавлева Т.Г., Куреньгина Т.Н., Кирикова Н.С., Долгопосок Б.А. Катионная активность

References

1. Kennedy J. *Kationnaya polimerizatsiya olefinov* [Cationic polymerization of olefins]. Moscow, Mir Publ., 1978, 431 p.
2. Williams G. [Kinetics of the catalysed polymerisation of styrene. Part I. Experimental methods and some general features of stannic chloride catalysis]. *Journal of the Chemical Society*, 1938, pp.246-253.
3. Williams G. [Kinetics of the catalysed polymerisation of styrene. Part III. On the mechanism of metal chloride catalysis]. *Journal of the Chemical Society*, 1940, pp.775-784.
4. Matizon A. *Kationnaya polimerizatsiya* [Cationic polymerization]. Moscow, Mir Publ., 1966, p.203.
5. Sinn H., Winter H., Tirpitz W. [Polymerisations- und isomerisierungsaktivitat von aluminiumtrialkyl, alkylaluminiumhalogeniden und ziegler-mischkatalysatoren]. *Die Makromolekulare Chemie*, 1961, vol.48, pp.59-71.
6. Tinyakova E.I., Zhuravleva T.G., Kurengina T.N., Kirikova N.S., Dolgoplosk B.A. *Kationnaya aktivnost' komponentov kompleksnykh katalizatorov* [Cationic

компонентов комплексных катализаторов // Доклады АН СССР.– 1962.– Т.144, №3.– С.592-595.

7. Электронный ресурс URL: <https://www.chem21.info/info/1490027/> (дата обращения: 14.09.2023).
8. Бабкин В.А., Минский К.С., Заиков Г.Е. Квантово-химические аспекты катионной полимеризации олефинов.– Уфа: Гилем, 1996.– 182 с.
9. Мацевич О.В. Учет растворителя при квантово-химическом моделировании механизма синтеза полиарилфталидов // Вестник Казанского технологического университета.– 2014.– Т.17, №10.– С.24-26.
10. Бабкин В.А., Андреев Д.С., Игнатов А.В., Либеровская А.Н., Белоусова В.С., Титова Е.С., Денисюк А.Р., Рахимов А.И., Фомичев В.Т., Арцис М.И., Киселева М.Н., Заиков Г.Е. Изучение механизма катионной полимеризации *p*-метилстирола в присутствии комплексного катализатора хлорид алюминия–соляная кислота в толуоле методом *ab initio* // Известия Волгоградского государственного технического университета.– 2020.– №5(240).– С.38-48.
11. Ермаков А.И. Квантовая механика и квантовая химия.– М.: Юрайт, 2016.– 555 с.
12. Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела.– М: Бином, 2010.– 422 с.
13. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. // J. Comput. Chem.– 1993.– V.14.– Pp.1347-1363.
14. Granovsky A.A. Firefly version 8.- 2013. - URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
15. Bode B.M., Gordon M.S. MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS // Journal of Molecular Graphics.–1998.– №16.– Pp.133-138.
16. Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V., Belousova V.S., Titova E.S., Rakhimov A.I., Fomichev V.T. Calculation of interaction mechanism for complex catalyst HF-BF₃ with *p*-methylstyrene in toluene with stoichiometric composition 1:1:1 by *ab initio* method // Fluorine Notes.– 2021.– №2(135).– Pp.3-4.
17. Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V., Khachatryan S.J., Titova E.S., Titova A.R., Rakhimov A.I., Fomichev V.T. Mechanism for initiation cation polymerization of *p*-methylstyrene in the presence of BF₃·HF catalyst in toluene at 1: 1: 2 ratio // Fluorine Notes.– 2021.– №3(136).– С.5-6.
18. Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V., Karpushova S.E., Titova E.S., Rakhimov A.I., Fomichev V.T. Mechanism for initiation cation polymerization of *p*-methylstyrene in the presence of BF₃·HF catalyst in toluene at 1: 1: 3 ratio// Fluorine Notes.– 2021.– №5(138).– Pp.3-4.
19. Babkin V.A., Ignatov A.V., Titova E.S., Rakhimov A.I. Mechanism for initiation cation polymerization of *p*-methylstyrene in the presence of BF₃·HF catalyst in toluene at 1:4 ratio // Fluorine Notes.– 2022.– №3(142).– С.5-6.
- activity of components of complex catalysts]. Doklady AN SSSR [Reports of the USSR Academy of Sciences], 1962, vol.144, no.3, pp.592-595.
7. <https://www.chem21.info/info/1490027/>
8. Babkin V.A., Minsker K.S., Zaikov G.E. *Kvantovo-khimicheskiye aspekty kationnoy polimerizatsii olefinov* [Quantum-chemical aspects of cationic polymerization of olefins], Ufa, Gilem Publ., 1996, 182 p.
9. Matsevich O.V. *Uchet rastvoritelya pri kvantovo-khimicheskom modelirovanii mekhanizma sinteza poliari-lenftalidov* [Taking into account the solvent in quantum-chemical modeling of the mechanism of polyarylenephthalide synthesis]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan Technological University], 2014, vol.17, no.10, pp.24-26.
10. Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V., Liberovskaya A.N., Belousova V.S., Titova E.S., Denisyuk A.R., Rakhimov A.I., Fomichev V.T., Artsys M.I., Kiseleva M.N., Zaikov G.E. *Izucheniye mekhanizma kationnoy polimerizatsii p-metilstirola v prisutstviy kompleksnogo katalizatora khlorid alyuminiya–solyanaya kislota v toluole metodom ab initio* [Study of the mechanism of cationic polymerization of *p*-methylstyrene in the presence of a complex catalyst aluminum chloride–hydrochloric acid in toluene by the *ab initio* method]. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of the Volgograd State Technical University], 2020, no.5(240), pp.38-48.
11. Ermakov A.I. *Kvantovaya mekhanika i kvantovaya khimiya* [Quantum mechanics and quantum chemistry]. Moscow, Yurayt Publ., 2016, 555 p.
12. Tsirel'son V.G. *Kvantovaya khimiya. Molekuly, molekulyarnyye sistemy i tverdyye tela* [Quantum Chemistry. Molecules, Molecular Systems and Solids]. Moscow, Binom Publ., 2010, 422 p.
13. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M. [General Atomic and Molecular Electronic Structure System]. *J. Comput. Chem.*, 1993, vol.14, pp.1347-1363.
14. Granovsky A.A. [Firefly version 8], 2013. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
15. Bode B.M., Gordon M.S. [MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS]. *Journal of Molecular Graphics*, 1998, no.16, pp.133-138.
16. Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V., Belousova V.S., Titova E.S., Rakhimov A.I., Fomichev V.T. [Calculation of interaction mechanism for complex catalyst HF-BF₃ with *p*-methylstyrene in toluene with stoichiometric composition 1:1:1 by *ab initio* method]. *Fluorine Notes*, 2021, no.2(135), pp.3-4.
17. Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V., Khachatryan S.J., Titova E.S., Titova A.R., Rakhimov A.I., Fomichev V.T. [Mechanism for initiation cation polymerization of *p*-methylstyrene in the presence of BF₃·HF catalyst in toluene at 1: 1: 2 ratio]. *Fluorine Notes*, 2021, no.3(136), pp.5-6.
18. Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V., Karpushova S.E., Titova E.S., Rakhimov A.I., Fomichev V.T. [Mechanism for initiation cation polymerization of *p*-methylstyrene in the presence of BF₃·HF catalyst in toluene at 1: 1: 3 ratio]. *Fluorine Notes*, 2021, no.5(138), pp.3-4.
19. Babkin V.A., Ignatov A.V., Titova E.S., Rakhimov A.I. [Mechanism for initiation cation polymerization of *p*-methylstyrene in the presence of BF₃·HF catalyst in toluene at 1:4 ratio]. *Fluorine Notes*, 2022, no.3(142), pp.5-6.

С. О. Шепилова (к.фарм.н., н.с.) ^а, Г. А. Розит (к.фарм.н., зав.лаб.) ^а, А. Ф. Идрисова (магистрант) ^б,
И. Л. Никитина (д.м.н., проф.) ^в, Е. Э. Клен (д.фарм.н., зав.каф.) ^б

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА 3-БРОМ-1-(1,1-ДИОКСОТИЕТАН-3-ИЛ)-4-НИТРО- N-ФЕНИЛ-1Н-ПИРАЗОЛ-5-АМИНА

Башкирский государственный медицинский университет Минздрава России,

^а лаборатория поиска малых таргетных молекул

^б кафедра фармацевтической, аналитической и токсикологической химии

^в кафедра фармакологии

450008, г. Уфа, ул. Ленина, 3; e-mail: svetiksheplova@mail.ru

S. O. Shepilova, G. A. Rozit, A. F. Idrisova, I. L. Nikitina, E. E. Klen

OPTIMIZATION OF THE SYNTHESIS CONDITIONS OF 3-BROMO-1-(1,1-DIOXOTHIETHANE-3-YL)-4-NITRO- N-PHENYL-1H-PYRAZOLE-5-AMINE

Bashkir State Medical University of the Ministry of Health of the Russian Federation

3, Lenina Str. 450008; Ufa, Russia; e-mail: svetiksheplova@mail.ru

Изучена реакция 3,5-дибром-1-(1,1-диоксотиетан-3-ил)-4-нитро-1Н-пиразола с анилином в различных условиях с целью наработки перспективного соединения с антидепрессивной активностью – 3-бром-1-(1,1-диоксотиетан-3-ил)-4-нитро-N-фенил-1Н-пиразол-5-амин для проведения углубленных фармакологических исследований. Определены оптимальные условия, позволяющие получить целевой 3-бром-1-(1,1-диоксотиетан-3-ил)-4-нитро-N-фенил-1Н-пиразол-5-амин с практически количественным выходом и чистотой более 96%.

Ключевые слова: анилин; 1,1-диоксотиетан; оптимизация; пиразол.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект №23-25-00144 «Создание средства для коррекции депрессии при нарушении мозгового кровообращения»).

В результате систематических исследований в области поиска антидепрессантов в ряду тиетанилазолов найдены молекулы с антидепрессивной активностью, превышающей препараты сравнения ¹⁻⁴. Одним из перспективных соединений является 3-бром-1-(1,1-диоксотиетан-3-ил)-4-нитро-N-фенил-1Н-пиразол-5-амин (**3**), обладающий выраженным антидепрессивным эффектом, сравнимым с извест-

The reaction of 3,5-dibromo-1-(1,1-dioxothietan-3-yl)-4-nitro-1H-pyrazole with aniline under various conditions was studied in order to produce a promising compound with antidepressant activity – 3-bromo-1-(1,1-dioxothietan-3-yl)-4-nitro-N-phenyl-1H-pyrazol-5-amine for in-depth pharmacological studies. The optimal conditions were determined to obtain the target 3-bromo-1-(1,1-dioxothietan-3-yl)-4-nitro-N-phenyl-1H-pyrazol-5-amine with an almost quantitative yield and a purity of more than 96%.

Key words: aniline; 1,1-dioxothietane; optimization; pyrazole.

The study was carried out with the financial support of a grant from the Russian Science Foundation (project no.23-25-00144 «Creation of a means for correcting depression in cerebrovascular accidents»).

ным антидепрессантом амитриптилином ¹. Для проведения углубленных фармакологических исследований и оценки эффективности соединения **3** требуется наработка данной субстанции с хорошей степенью чистоты. Поэтому целью данной работы является исследование условий синтеза соединения **3** и оптимизация методики для увеличения выхода и чистоты целевого продукта.

Дата поступления 09.07.24

Материалы и методы исследования

Для синтеза использованы реактивы: анилин (чда, ГОСТ 5819-78) и синтезированный ранее 3,5-дибром-1-(1,1-диоксотетан-3-ил)-4-нитро-1Н-пиразол (**1**) (CAS 2965338-17-2) ⁵, растворители квалификации «ч» и «чда».

Микроволновой синтез выполнен в мономодовой микроволновой системе SEM Discover SP (США) с рабочей частотой 2,45 ГГц. Реакции проводили в реакционном сосуде объемом 35 мл со специальной крышкой. Температуру реакции контролировали встроенным ИК-датчиком по внешней поверхности реакционного сосуда.

Методики синтеза 3-бром-1-(1,1-диоксотетан-3-ил)-4-нитро-N-фенил-1Н-пиразол-5-амин (3).

Метод А. К раствору 0,42 г (1,1 ммоль) 1,1-диоксотетанилпиразола **1** в 10–26 мл соответствующего растворителя добавляли 0,32 г (3,4 ммоль) анилина **2** (0,52 г (5,6 ммоль) для опыта №4) и кипятили 4–10 ч. Реакционную смесь охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали и промывали водой, сушили. Очищали кристаллизацией из изобутанола.

Метод Б. В реакционную пробирку помещали раствор 1,50 г (4,0 ммоль) 1,1-диоксотетанилпиразола **1** в 5 мл ДМФА и 5 мл этанола, добавляли 1,12 г (12,0 ммоль) анилина **2**, помещали в микроволновую печь SEM Discover на 28 мин при температуре 100 °С (мощность микроволнового излучения 100 W). Реакционную смесь охлаждали и добавляли 10 мл воды, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили. Очищали кристаллизацией из изобутанола.

Контроль за ходом реакции осуществлен методом ТСХ на пластинках «Sorbfil» ПТСХ-П-А-УФ в системе хлороформ: метанол: аммиак (в объемном соотношении 9:1:0,1), пятна проявляли в ультрафиолетовом свете и в камере с парами иода.

Контроль за чистотой полученных соединений проводили методом ВЭЖХ на хроматографе «LC-20 Prominence» (США), снабженном УФ-детектором UVV-104M (АО «Аквилон», Россия). Элюирование осуществляли в изократическом режиме; колонка с Силасорб С-18 (4,0×125 мм; размер носителя 5 мкм, «ХроМасс», Россия). Подвижная фаза: ацетонитрил–деионизированная вода в объемном соотношении 50:50, продолжительность анализа 25 мин, температура колонки 25 °С, длины волн детектирования 220 и 270 нм. Объем пробы 20 мкл. Скорость элюции 1 мл/мин. В указанных условиях проводили хроматографирование соединения **3** и исходного вещества **1**.

Приготовление испытуемых растворов. Около 0,003 г испытуемого образца (точная навеска) растворяли в подвижной фазе в мерной колбе на 10 мл.

Результаты и их обсуждение

Для синтеза 5-аминозамещенных пиразолов обычно используют реакции нуклеофильного замещения легко уходящих групп в положении **5** 1-замещенных пиразолов. Реакции проводят с 3-кратным мольным избытком аминов при нагревании в среде этанола ⁶. Синтез 3-бром-1-(1,1-диоксотетан-3-ил)-4-нитро-N-фенил-1Н-пиразол-5-амин (**3**) проводился при нагревании соединения **1** с 3–5-кратным мольным избытком анилина в низших спиртах и ДМФА (схема 1) ^{1, 5}. Выходы соединения **3** представлены в табл. 1.

Таблица 1
Зависимость выхода 3-бром-1-(1,1-диоксотетан-3-ил)-4-нитро-N-фенил-1Н-пиразол-5-амин (3) от природы растворителя и соотношения реагентов

№ опыта	Растворитель (А), температура реакции	Соотношение реагентов 1:2, моль	Время, мин	Выход*, %	Содержание соединения 3, %**	Содержание соединения 1, %**
1	Этанол, Δ	1:3	360	86	70.6	29.4
2	Изобутанол, Δ	1:3	600	94	94.6	4.1
3	ДМФА, Δ	1:3	240	60	91.8	4.2
4	ДМФА/этанол, 100 °С	1:3	28	93	90.1	9.8
5	Изобутанол, Δ	1:5	600	89	96.6	2.4

Примечание: * – выделено из реакционной смеси; ** – содержание соединений вычислено методом внутренней нормализации по данным ВЭЖХ, за исключением опыта 1, где относительное содержание определено по данным ЯМР ¹H спектра.

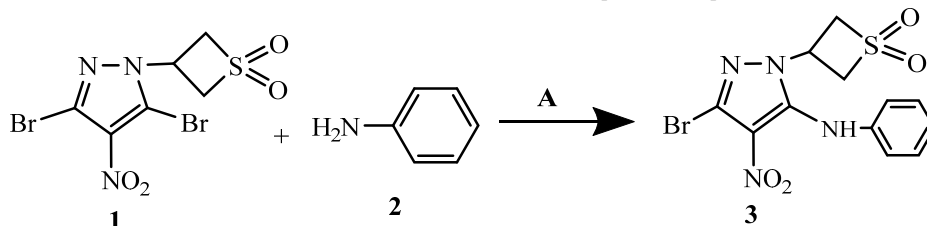


Схема 1

Для оценки чистоты целевого соединения **3** использовали ВЭЖХ. Предварительно установлено время удерживания 3-бром-1-(1,1-диоксотетан-3-ил)-4-нитро-N-фенил-1H-пиразол-5-амин (**3**) – 6.56 мин и исходного 3,5-дибром-1-(1,1-диоксотетан-3-ил)-4-нитро-1H-пиразола (**1**) – 5.66 мин.

Установлено, что при нагревании 3,5-дибром-1-(1,1-диоксотетан-3-ил)-4-нитро-1H-пиразола (**1**) с 3-кратным мольным избытком анилина (опыт 1) в течение 6 ч образовался продукт **3**, содержащий 29.4% примеси исходного соединения **1**. Замена растворителя (этанол ($T_{\text{кип.}}$ 78 °C) на более высококипящий изобутанол ($T_{\text{кип.}}$ 108 °C) позволила увеличить чистоту продукта **3** до 94.6%, а содержание исходного **1** в нем сократить до 4.1% (опыт 2). Дальнейшее повышение температуры реакции (растворитель ДМФА) привело к незначительному снижению чистоты продукта до 91.8%, однако его выход сократился до 60% (опыт

3). Была также предпринята попытка использования микроволновой активации, где в качестве растворителя использовали смесь ДМФА и этанола в объемном соотношении 1:1 (опыт 4). Установлено, что в этом случае реакция протекает за 28 мин с выходом 93%, однако продукт содержит 9.8% примеси исходного соединения **1**.

Наибольшая чистота продукта (96.6%) была достигнута при увеличении избытка анилина до 5-кратного мольного и проведении реакции в изобутаноле в течение 10 ч (опыт 5). При этом содержание исходного соединения **1** составило всего 2.4%.

Таким образом, наиболее оптимальным вариантом является проведение реакции с 5-кратным мольным избытком анилина в среде изобутанола в течение 10 ч, позволяющее получить целевой продукт **3** с количественным выходом и чистотой более 96%.

Литература

1. Клен Е.Э., Никитина И.Л., Халиуллин Ф.А., Шепилова С.О., Никитина Е.А., Гайсина Г.Г., Уразбаев М.А., Самородов А.В., Павлов В.Н. Синтез и антидепрессивная активность 5-аминозамещенных 3-бром-1-(1,1-диоксотетан-3-ил)-4-нитро-1H-пиразолов // Хим.-фарм. журн. – 2023. – Т.57, №8. – С.33-40.
2. База данных RU 2023622180. Библиотека влияния 3-замещенных тиетанов на антидепрессивную активность и показатели гемостаза / Клен Е.Э., Никитина И.Л., Уразбаев М.А., Шепилова С.О., Никитина Е.А., Розит Г.А., Гайсина Г.Г., Халиуллин Ф.А., Самородов А.В., Павлов В.Н. // РФ, 2023.
3. Патент №2801039 С1 РФ. 5-Аминозамещенные тиетансодержащие 3-бром-4-нитропиразолы с антидепрессивной активностью / Клен Е.Э., Никитина И.Л., Шепилова С.О., Никитина Е.А., Павлов В.Н., Самородов А.В., Халиуллин Ф.А. // Оpubл. в 2023.
4. Никитина И.Л., Гайсина Г.Г., Клен Е.Э., Розит Г.А., Самородов А.В. Перспективы создания новых препаратов с антидепрессивной активностью в ряду тиетанов // Казанский медицинский журнал. – 2023. – Т.104, №5. – С.741-749.
5. Клен Е. Э., Макарова Н. Н., Халиуллин Ф. А. Шепилова С.О., Ишкинина А.Р., Байкова И.П. Реакции тиранов с NH-гетероциклами: II. С-бром/нитро-1-(тиетан-3-ил)пиразолы – удобные синтоны для получения замещенных 1-(тиетан-3-ил)пиразолов // ЖОрХ. – 2022. – Т.58, №9. – С.926-935.
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- и 5-аминозамещенных 3-бром-4-нитро-1-(тиетан-3-ил)-1H-пиразолов // Хим.-фарм. журн. – 2022. – Т.56, №3. – С.15-20.

References

1. Klen E. E., Nikitina I. L., Khaliullin F. A., Shepilova S.O., Nikitina E.A., Gaisina G.G., Urazbaev M.A., Samorodov A.V., Pavlov V.N. [Synthesis and antidepressant activity of 5-amine-substituted 3-bromo-1-(1,1-dioxothietan-3-yl)-4-nitro-1H-pyrazoles]. *Pharm. Chem.J.*, 2023, vol.57, no.8, pp.1202-1209.
2. Klen E.E., Nikitina I.L., Urazbayev M.A., Shepilova S.O., Nikitina E.A., Rozit G.A., Gaisina G.G., Khaliullin F.A., Samorodov A.V., Pavlov V.N. *Biblioteka vliyaniya 3-zameshchennykh tietanov na antidepressivnuyu aktivnost' i pokazateli gemostaza* [Library of the effect of 3-substituted thietanes on antidepressant activity and hemostasis parameters]. The database RF no.2023622180, 2023.
3. Klen E.E., Nikitina I.L., Shepilova S.O., Nikitina E.A., Pavlov V.N., Samorodov A.V., Khaliullin F.A. *5-Aminozameshchennye tietansoderzhashhie 3-brom-4-nitropirazoly s antidepressivnoy aktivnost'yu* [5-Amino-substituted thietane-containing 3-bromo-4-nitropyrazoles with antidepressant activity]. Patent RF no.2023622180, 2023.
4. Nikitina I.L., Gaisina G.G., Klen E.E., Rozit G.A., Samorodov A.V. *Perspektivy sozdaniya novykh dragkandidatov s antidepressivnoy aktivnost'yu v ryadu tietanov* [Prospects for the creation of new drug candidates with antidepressant activity among thietanes]. *Kazanskiy meditsinskiy zhurnal* [Kazan medical journal], 2023, vol.104, no.5, pp.741-749.
5. Klen E.E., Makarova N.N., Khaliullin F.A., Shepilova S.O., Ishkinina A.R., Baikova I.P. [Reactions of Thiiranes with NH Heterocycles: II. C-Bromo/Nitro-1-(thietan-3-yl)pyrazoles as Convenient Synthons for Substituted 1-(Thietan-3-yl)pyrazoles]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2022, vol.58, no.9, pp.1192-1199.
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]. *Pharm. Chem.J.*, 2022, vol.56, no.3, pp.316-320.

Г. А. Шавалеева (к.х.н., н.с.), Н. А. Иванова (к.х.н., с.н.с.), М. С. Мифтахов (д.х.н., проф., в.н.с.)

О ВОЗМОЖНОСТЯХ ГИДРОЛИЗА СЛОЖНОЭФИРНЫХ ГРУПП ПРОСТАГЛАНДИНОВ В РАСТВОРАХ CDCl_3

Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН,
лаборатория синтеза низкомолекулярных биорегуляторов
450054, г. Уфа, пр. Октября, 69; e-mail: gushavaleeva@mail.ru

G. A. Shavaleeva, N. A. Ivanova, M. S. Miftakhov

ON THE POSSIBILITIES OF HYDROLYSIS OF PROSTAGLANDIN ESTER GROUPS IN CDCl_3 SOLUTIONS

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

При продолжительном нахождении этилового эфира 11,15-дидезокси-13,14-дидегидро-16-гидроксид-16-метилпростагландина E_1 в растворе дейтерохлороформа при 0–5 °С отмечен его медленный гидролиз до соответствующей кислоты, обусловленный наличием в коммерческом CDCl_3 каталитических количеств HCl и воды, достаточных для промотирования кислотно-катализируемого гидролиза сложноэфирной группы. Данный факт может явиться предостережением при применении CDCl_3 для лабильных молекул, склонных к превращениям в H^+ -катализируемых реакциях, поскольку это может привести к осложнениям.

Ключевые слова: гидролиз; дейтерированный хлороформ; сложные эфиры простагландинов.

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

Гидролиз сложных эфиров простагландинов Е-типа (PGE), содержащих лабильные гидроксильные группы при С-11 и С-15 и кетогруппу при С-9 (схема 1, структура PGE_1) в стандартных условиях гидролиза сопряжен с определенными трудностями, связанными с возможностью протекания реакций отщепления по типу ретро-Михаэля гидроксильной группы у С-11 в ходе щелочного (кислотного) гидролиза сложного эфира или образованием С-15 аллилового карбокатиона при кислотном гидролизе с последующими нежелательными побочными направлениями распада¹. В случае химически более стабильных 11-дезоксип-

With prolonged standing of 11,15-dideoxy-13,14-didehydro-16-hydroxy-16-methylprostaglandin E_1 ethyl ether in deuteriochloroform solution at 0–5 °C, we noted its slow hydrolysis to the corresponding acid due to the presence of catalytic amounts of HCl and water in commercial CDCl_3 sufficient to promote acid-catalyzed hydrolysis of the ester group. This fact can serve as a warning when using CDCl_3 for labile molecules prone to transformations in H^+ -catalyzed reactions, since this can lead to complications.

Key words: deuterated chloroform; hydrolysis; prostaglandin esters.

The work was completed on topic No. 122031400261-4 of the state assignment of the Ufa Federal Research Center of the RAS.

ростагландинов возможна изомеризация в прикарбонильном С-8 стереоцентре и генерирование С-15 аллилового карбокатиона в зависимости от основности или кислотности среды. Предложено несколько вариантов гидролиза сложных эфиров для лабильных соединений, например, энзиматический гидролиз с использованием липаз и эстераз^{2,3}, легко гидролизующихся в нейтральных условиях силановых защитных групп⁴, Pd-катализируемой изомеризацией аллиловых эфиров⁵, гидрированием бензгидрильных сложных эфиров⁶ действием мягкой кислоты Льюиса Bu_2SnO ⁷ и др.

В данной работе приводится пример превращения эфира **1** в кислоту **2** при длительном хранении раствора **1** в CDCl_3 в холодильнике (0–5 °С)

Дата поступления 03.05.24

(схема 1). Видимо, наличие каталитических количеств HCl и воды в коммерческом CDCl_3 промотирует медленное протекание кислотно-катализируемого гидролиза сложноэфирной группы практически в условиях кинетического контроля.

Хотя известны методы очистки CDCl_3 для прецизионных экспериментов, тем не менее, на практике при съемке спектров используется неочищенный коммерческий CDCl_3 . При этом в случае лабильных молекул, склонных к превращениям в H^+ -катализируемых реакциях, следует с осторожностью применять CDCl_3 , поскольку это может привести к осложнениям из-за образования побочных продуктов.

Интересны спектральные характеристики кислоты **2**. На наличие 8,12-*транс*/*цис*-изомеров в **2** указывают данные ЯМР ^{13}C и ^1H . Так, в спектре ЯМР ^{13}C сигналы C-8 и C-12 более «сильнопольны» для 8,12-*цис*-изомера, и в спектре ^1H ЯМР метиленовые протоны при C-17 «диастереотопны» из-за различий в пространственном экранировании заместителем при C-16. Как в 8,12-*транс*-изомере **2** метиленовые протоны при C-17 резонируют в виде отдельных дублетов с $J = 8.9$ Гц, так и для *цис*-изомера **2** из-за пространственного сжатия они тоже более «сильнопольны» и так же резонируют в виде дублетов при $J = 8.9$ Гц. Кислота **2** представляет интерес для использования в приготовлении водорастворимых солей, а также в экспресс-синтезе производных по кислотной функции.

Синтез и спектральные данные **1** приведены в работе ⁸. Образцы **2** после съемки спектра ЯМР ^1H и ^{13}C хранили в холодильнике (0–5 °C). По истечении 1 года хранения в растворе CDCl_3 в нем по данным ТСХ не обнаружено эфира **1**, но на старте наблюдалось появление пятна кислоты. После упаривания раствора и очистки на SiO_2 получили чистые образцы кислоты **2** с выходом 80%. Соотношение *транс*/*цис*-изомеров в **1** и **2** практически не изменилось и составляло 6:4, что было определено по соотношению интенсивности различающихся дублет-дублетных сигналов протонов при C-17 (3.94 м.д. и 3.82 м.д.).

Экспериментальная часть

В работе использован CDCl_3 производства Carl Roth GmbH&Co (Германия). ИК спектры сняты на спектрофотометре «Shimadzu IR Prestige-21» в пленке или вазелиновом масле. Спектры ЯМР записаны на спектрометре «Bruker AVANCE-500» [рабочие частоты 500.13 (^1H) и 125.77 МГц (^{13}C)] МГц соответственно, в качестве внутренних стандартов использованы остаточные протоны CDCl_3 (δ 7.27 и 77.0 соответственно). Элементный анализ выполнен на CHNS-анализаторе «Euro EA-3100». 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 и отрицательных ионов при потенциале игольчатого ионизирующего электрода 4.5 кВ. Протекание реакций контролировали методом ТСХ на пластинках «Sorbfil ПТСХ-АФ-А» (Россия) с обнаружением веществ с помощью 10%-ного раствора анисового альдегида в этаноле с добавкой серной кислоты и последующим нагреванием до 100–120 °C. Продукты реакции выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле фирмы Macherey-Nagel 60 (0.063–0.2 мм, 70–230 меш).

11,15-Дидезокси-13,14-дидегидро-16-гидрокси-16-метил-простагландин E_1 (2**).** Очистка 0.06 г кислоты колоночной хроматографией дала продукт в виде желтого масла, 0.05 г (80%) R_f 0.14 (петр. эфир-этилацетат, 7:3). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3441, 1737, 1709, 1600, 1587. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), 500 МГц, δ , м.д.: 1.20–1.30 м (5H), 1.35 с и 1.36 с (CH_3 *цис*-изомера), 1.48 с (CH_3 *транс*-изомера), 1.40–1.50 м (1H), 1.60 м (2H), 1.70–1.85 м (1.7H), 2.10 м (2H), 2.27–2.40 м (6H), 2.55–2.60 м (3H), 3.28 м (0.3 H), 3.82 дд (0.6 H, C^{17}H_2 , J 4.7 и 8.9 Гц), 3.88 дд (1H, C^{17}H_2 , J 8.8 и 11.8 Гц), 3.94 дд (1H, C^{17}H_2 , J 2.3 и 8.9 Гц), 6.91 т (2H, Ph, J 8.0 Гц), 6.97 т (1H, Ph, J 8.0 Гц), 7.26–7.31 м (2H, Ph).

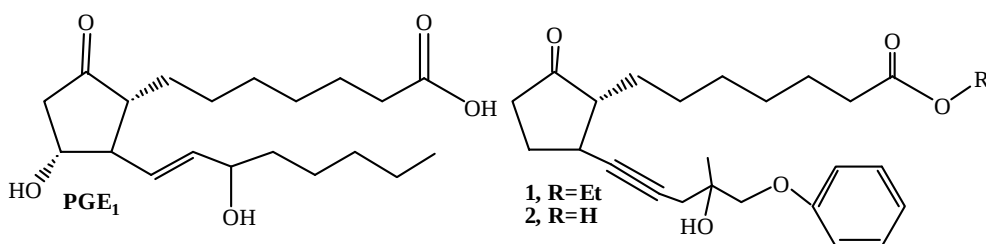


Схема 1

Спектр ЯМР ^{13}C ((CDCl_3) , 125 МГц), δ , м.д. (в скобках указаны значения для *Z*-изомера): 23.79 ($\text{CH}_3\text{-C}^{15}$), 24.59 (C^3), 26.52 (26.33) (C^6), 27.85 (27.38) (C^4), 28.56 (28.47) (C^5), 28.77 (C^7), 29.26 (28.82) (C^{11}), 29.85 (29.80) (C^{15}), 33.56 (32.68) (C^{12}), 33.92 (C^2), 37.37 (36.62) (C^{10}), 55.39 (53.63)

(C^8), 71.59 (C^{17}), 73.46 (C^{16}), 80.03 (77.72) (C^{14}), 84.59 (81.75) (C^{13}), 114.66 ($\text{C}^{\text{орто}}$), 121.29 ($\text{C}^{\text{пара}}$), 129.57 ($\text{C}^{\text{мета}}$), 158.64 ($\text{C}^{\text{инко}}$), 179.16 (C^1), 218.34 (C^9). Масс-спектр (ХИАД, 200 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 399 (100) $[\text{M-H}]^+$. Найдено, %: 71.91 C; 7.99 H. $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_5$. Вычислено, %: 71.97 C; 8.05 H.

Спектры (ЯМР, ИК, масс-спектры) записаны на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ РАН и РЦКП «Агидель» УФИЦ РАН.

Литература

1. Advances in prostaglandin, thromboxane, and leukotriene research / Ed. J.E. Pike, D.R. Morton. – New York: Raven Press, 1985. – Pp.17-22.
2. Sih C.J., Heather J.B., Sood R., Price P., Peruzzotti G., Lee L.F., Lee S.S. Asymmetric total synthesis of (–)-prostaglandin E_1 and (–)-prostaglandin E_2 // J. Am. Chem. Soc. – 1975. – V.97. – Pp.865-874.
3. Rodriguez A., Nomen M., Spur B.W., Godfroid J.-J. Effective stereoselective total synthesis of 16,16-dimethyl prostaglandin E_2 // Arch. der Pharm. – 1998. – V.331, №9. – Pp.279-282.
4. Kabalka G.W., Bierer D.E. Trimethylsilyl esters: temporary protection of carboxylic acids during hydroboration reactions // Synth. comm. – 1989. – V.19, №16. – Pp.2783-2787.
5. Ruediger E.H., Solomon C. Novel conversion of a 3-(1-hydroxyethyl)azetidinone to a 3-(hydroxymethyl)-azetidinone: a synthesis of 6-(hydroxymethyl)-1.beta.-methylcarbapenem // J. Org. Chem. – 1991. – V.56. – Pp.3183-3187.
6. De Barnardo S., Tengji J.P., Sasso G.J., Weigele M. Clavulanine (Ro 22-5417), a new clavam antibiotic from Streptomyces clavuligerus. 4. A stereorational synthesis // J. Org. Chem. – 1985. – V.50. – Pp.3457-3462.
7. Mata E.G., Mascaretti O.A. Mild and effective cleavage of esters with bis(tributyltin) oxide: A useful application in the deprotection of Pom penicillanate esters // Tetrahedron Lett. – 1988. – V.29. – Pp.6893-6896.
8. Иванова Н.А. Шавалеева Г.А. Мифтахов М.С. Новые 13,14-дегидроаналоги простагландинов 11-дезоксиряда // ЖОрХ. – 2020. – V.56, №8. – Pp.1180-1186.

References

1. [Advances in prostaglandin, thromboxane, and leukotriene research]. Ed. J.E. Pike, D.R. Morton. New York, Raven Press, 1985, pp.17-22.
2. Sih C.J., Heather J.B., Sood R., Price P., Peruzzotti G., Lee L.F., Lee S.S. [Asymmetric total synthesis of (–)-prostaglandin E_1 and (–)-prostaglandin E_2]. J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, pp. 865-874.
3. Rodriguez A., Nomen M., Spur B.W., Godfroid J.-J. [Effective stereoselective total synthesis of 16,16-dimethyl prostaglandin E_2]. Arch. der Pharm., 1998, vol.331, no.9, pp.279-282.
4. Kabalka G.W., Bierer D.E. [Trimethylsilyl esters: temporary protection of carboxylic acids during hydroboration reactions]. Synth. comm., 1989, vol.19, no.16, pp.2783-2787.
5. Ruediger E.H., Solomon C. [Novel conversion of a 3-(1-hydroxyethyl)azetidinone to a 3-(hydroxymethyl)-azetidinone: a synthesis of 6-(hydroxymethyl)-1.beta.-methylcarbapenem]. J. Org. Chem., 1991, vol.56, pp.3183-3187.
6. De Barnardo S., Tengji J.P., Sasso G.J., Weigele M. [Clavulanine (Ro 22-5417), a new clavam antibiotic from Streptomyces clavuligerus. 4. A stereorational synthesis]. J. Org. Chem., 1985, vol.50, pp.3457-3462.
7. Mata E.G., Mascaretti O.A. [Mild and effective cleavage of esters with bis(tributyltin) oxide: A useful application in the deprotection of Pom penicillanate esters]. Tetrahedron Lett., 1988, vol.29, pp.6893-6896.
8. Ivanova N.A., Shavaleeva G.A., Miftakhov M.S. [Novel 13,14-dehydro analogs of prostaglandins of the 11-deoxy series]. Russ. J. Org. Chem., 2020, vol.56(8), pp.1347-1352.

Р. Р. Хайруллина (к.х.н., н.с.), Т. В. Тюмкина (к.х.н., с.н.с.), В. Р. Ахметова (д.х.н., проф., зав.лаб.)

ГЛИКОЛЬУРИЛ В РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО АМИНОМЕТИЛИРОВАНИЯ С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ И ГИДРАЗИДАМИ АРИЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

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

R. R. Khairullina, T. V. Tyumkina, V. R. Akhmetova

GLYCOLURIL IN THE REACTION OF CATALYTIC AMINOMETHYLATION WITH FORMALDEHYDE AND ARYLCARBOXYLIC ACIDS HYDRAZIDES

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

Впервые осуществлен синтез труднодоступных 2,6-амидзамещенных-гексагидро-1H,5H-2,3a,4a,6,7a,8a-гексаазаациклопента-[def]флуорен-4,8-дионов и N,N',N''-(1,3,5-триазиан-1,3,5-триил)тризамещенных амидов кислот трехкомпонентной конденсацией гликольурила с формальдегидом и гидразидами арилкарбоновых кислот с участием в качестве катализатора $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Ключевые слова: 2,6-амидзамещенные-гексагидро-1H,5H-2,3a,4a,6,7a,8a-гексаазаациклопента-[def]флуорен-4,8-дионы; аминометилирование; гидразиды арилкарбоновых кислот; гликольурил; катализ; 1,3,5-триазианы.

Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ ИНК УФИЦ РАН [FMRS-2022-0079 (2022-2024)] с использованием оборудования Регионального центра коллективного пользования «Агидель».

Гликольурил является бициклической бисмочевинной и используется как NH-бифункциональный мономер в синтезе краун-эфиров, кукурбитурилов, которые способствуют увеличению растворимости и биодоступности лекарств¹⁻³, обладают флуоресцентными свойствами⁴. Также хорошо известна N-функционализация гликольурила алкил и арилзаместителями в синтезе различных классов азотгетероциклов⁵⁻⁷. Стоит также отметить, что производные гликольурила применяются как удобрения пролонгированного действия⁸.

Производные гидразидов и амидов кислот находят применение в качестве антибиотиков, противотуберкулезных, диуретических агентов⁹,

At the first time, the synthesis of hard to obtainable 2,6-amide-substituted hexahydro-1H,5H-2,3a,4a,6,7a,8a-hexaazacyclopenta-[def]fluorene-4,8-diones and N,N',N''-(1,3,5-triazinan-1,3,5-triyl)trisubstituted acid amides by three-component condensation of glycoluril with formaldehyde and arylcarboxylic acid hydrazides using $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ or $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as catalysts.

Key words: aminomethylation, 2,6-amide-substituted hexahydro-1H,5H-2,3a,4a,6,7a,8a-hexaazacyclopenta-[def]fluorene-4,8-diones; arylcarboxylic acid hydrazides; catalysis; glycoluril; 1,3,5-triazinanes.

The work was carried out in accordance with the research plans of the Institute of Petrochemistry and Catalysis of the UFRC of the RAS [FMRS-2022-0079 (2022-2024)] using the equipment of the Regional Center for Collective Use «Agidel».

экстрагентов, сорбентов, флото- и аналитических реагентов¹⁰, а также являются фунгицидами в отношении *Candida spp.*¹¹.

Согласно вышесказанному, гликольурил и гидразиды карбоновых кислот являются перспективными для конструирования новых материалов с широким спектром свойств на их основе.

Ранее нами было показано, что карбамиды вступают в реакцию с гидразидами и бис(N,N-диметиламином)метаном с получением N-(4-оксо(-тио)-1,3,5-триазиан-1-ил)ариламидов¹², а гликольурил подвергается циклоаминометилированию N,N-бис(метоксиметил)-N-алкиламинами, давая 2,6-диалкил-гексагидро-1H,5H-2,3a,4a,6,7a,8a-гексаазаациклопента-[def]-флуорен-4,8-дионы¹³ с участием $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в качестве катализатора.

Дата поступления 05.06.24

С целью синтеза труднодоступных тетрациклических 2,6-диамидзамещенных-гексагидро-1Н, 5Н-2,3а,4а,6,7а,8а-гексааза-циклопента[def]-флуорен-4,8-дионов нами изучена внутримолекулярная гетероциклизация гликольбурила с параформальдегидом и гидразидами арилкарбоновых кислот.

Материалы и методы исследования

Ход реакции контролировали методом ТСХ на пластинках Sorbfil. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker Avance-400 (рабочие чистоты 400.13 и 100.62 МГц). В качестве растворителя использовали DMCO-d_6 (δ_{C} 39.50 м.д., δ_{H} 2.50 м.д.). Масс-спектры соединений **1а-в** и **2а-в** получены на спектрометре MALDI-TOF Autoflex III (Bruker, Germany), в качестве матриц использовали α -циано-4-гидроксикоричную и 2,5-дигидробензойную кислоты [пробу готовили «методом высушенной капли» в хлороформе, 1:10. Температуры плавления измеряли на приборе РНМК 80/2617. Индивидуальные вещества выделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле марки КСК (50–160 мкм).

Каталитическое аминометилирование гидразидов карбоновых кислот с помощью формальдегида и гликольбурила. Общая методика. 20 Ммоль гидразида карбоновой кислоты в 2 мл хлороформа, 40 ммоль параформальдегида, 2 ммоль катализатора $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 10 ммоль гликольбурила в 10 мл метанола перемешивали 12 ч при температуре 80 °С. Из реакционной массы методом колоночной хроматографии на SiO_2 выделяли производные гексагидро-1Н,5Н-2,3а,4а,6,7а,8а-гексааза-циклопента[def]-флуорен-4,8-диона **1а-в** и 1,3,5-триазины **2а-в**.

2,6-Ди(тиофен-3-карбоксамид)-гексагидро-1Н,5Н-2,3а,4а,6,7а,8а-гексааза-циклопента[def]-флуорен-4,8-дион (1а). Выход 0.12 г (25%), аморфный порошок белого цвета, $T_{\text{пл}}$ 170–178 °С. Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6 , δ , м.д., J/Гц): 4.77–4.79 (м, 8Н, $-\text{NCH}_2\text{N}-$), 5.70 (с, 2Н, $-\text{HC}-$); 7.13 (уш.с, 2Н, CH_{Ar}); 7.67–7.77 (м, 4Н, CH_{Ar}); 10.41 (с, 2Н, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO-d_6 , δ , м.д.): 63.25 ($-\text{HC}-$), 66.45 ($-\text{NCH}_2\text{N}-$), 128.12, 131.79, 134.66 (CH); 137.81 ($-\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$); 157.92 ($-\text{C}(\text{O})-$); 161.75 ($-\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$). Масс-спектр: найдено: m/z 497.108 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_4\text{S}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]$, 497.079.

2,6-Ди(фуран-3-карбоксамид)-гексагидро-1Н,5Н-2,3а,4а,6,7а,8а-гексааза-циклопента[def]-флуорен-4,8-дион (1б). Выход 0.07 г (16%), аморфный порошок белого цвета, $T_{\text{пл}}$ 158–162 °С. Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6 , δ , м.д., J/Гц): 4.74–4.78 (м, 8Н, $-\text{NCH}_2\text{N}-$), 5.47 (уш.с, 2Н, $-\text{HC}-$); 6.65 (уш.с, 2Н, CH_{Ar}); 7.16 (уш.с, 2Н, CH_{Ar}); 7.79 (уш.с,

2Н, CH_{Ar}); 10.59 (уш.с, 2Н, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO-d_6 , δ , м.д.): 62.74 ($-\text{HC}-$), 66.28 ($-\text{NCH}_2\text{N}-$), 112.39, 115.26 (CH); 146.19 (CH); 146.36 ($-\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$); 157.37 ($-\text{C}(\text{O})-$); 158.07 ($-\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$). Масс-спектр: найдено: m/z 465.217 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_6\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]$, 465.125.

2,6-Ди(4-метоксибензамид)-гексагидро-1Н,5Н-2,3а,4а,6,7а,8а-гексааза-циклопента[def]-флуорен-4,8-дион (1в). Выход 0.06 г (12%), аморфный порошок белого цвета, $T_{\text{пл}}$ 164–170 °С. Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6 , δ , м.д., J/Гц): 3.61 (уш.с, 6Н, $-\text{CH}_3\text{O}-$); 4.59 и 4.82 (оба уш.с, 8Н, $-\text{NCH}_2\text{N}-$), 5.58 (уш.с, 2Н, $-\text{HC}-$); 6.95 (д, 4Н, CH_{Ar} , $^3J = 8.0$); 7.30 (уш.с, 2Н, NH); 7.65 (д, 4Н, CH_{Ar} , $^3J = 8.0$). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO-d_6 , δ , м.д.): 55.47 ($\text{CH}_3\text{O}-$); 63.22 ($-\text{NCH}_2\text{N}-$), 69.91 ($-\text{HC}-$), 113.66 (CH); 126.05 ($\text{C}-\text{OCH}_3$); 129.91 (CH); 139.37 ($-\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$); 157.85 ($-\text{C}(\text{O})-$); 162.03 ($-\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$). Масс-спектр: найдено: m/z 545.097 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_8\text{O}_6\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]$, 545.187.

N,N',N''-(1,3,5-триазиан-1,3,5-триил)триизоникотинамид (2а). Выход 0.21 г (47%), аморфный порошок белого цвета, $T_{\text{пл}}$ 149–152 °С. Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6 , δ , м.д., J/Гц): 4.18 (с, 6Н, $-\text{NCH}_2\text{N}-$); 7.65 (д, 6Н, CH_{Ar} , $^3J = 8.0$); 8.67 (д, 6Н, CH_{Ar} , $^3J = 8.0$); 10.69 (с, 3Н, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO-d_6 , δ , м.д.): 73.40 ($-\text{NCH}_2\text{N}-$); 121.85 (CH); 140.59 ($-\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$); 150.61 (CH); 164.53 ($-\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$). Масс-спектр: найдено: m/z 470.2249 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_9\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]$, 470.1665.

N,N',N''-(1,3,5-триазиан-1,3,5-триил)триникотинамид (2б). Выход 0.25 г (56%), аморфный порошок белого цвета, $T_{\text{пл}}$ 134–138 °С. Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6 , δ , м.д., J/Гц): 4.18 (с, 6Н, $-\text{NCH}_2\text{N}-$); 7.48 (т, 3Н, CH_{Ar} , $^3J = 8.0$); 8.11 (д, 3Н, CH_{Ar} , $^3J = 8.0$); 8.69 (д, 3Н, CH_{Ar} , $^3J = 8.0$); 8.89 (с, 3Н, CH_{Ar}); 10.60 (с, 3Н, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO-d_6 , δ , м.д.): 73.71 ($-\text{NCH}_2\text{N}-$); 124.17 (CH); 129.16 ($-\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$); 135.79, 148.62, 152.64 (CH); 164.71 ($-\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$). Масс-спектр: найдено: m/z 470.2067 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_9\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]$, 470.1665.

N,N',N''-(1,3,5-триазиан-1,3,5-триил)-трис(3-метоксибензамид) (2в). Выход 0.18 г (34%), аморфный порошок белого цвета, $T_{\text{пл}}$ 94–98 °С. Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6 , δ , м.д., J/Гц): 3.71 (с, 9Н, $\text{CH}_3\text{O}-$); 4.12 (с, 6Н, $-\text{NCH}_2\text{N}-$); 7.08–7.11 (м, 3Н, CH_{Ar}); 7.26 (с, 3Н, CH_{Ar}); 7.31–7.35 (м, 6Н, CH_{Ar}); 10.45 (с, 3Н, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO-d_6 , δ , м.д.): 55.60 ($\text{CH}_3\text{O}-$); 73.79 ($-\text{NCH}_2\text{N}-$); 112.68, 118.30, 120.02, 130.20 (CH); 134.56 ($-\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$); 159.56 ($-\text{C}-\text{OCH}_3$); 166.11 ($-\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$). Масс-спектр: найдено: m/z 557.335 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_6\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]$, 557.213.

Результаты и их обсуждение

В развитие каталитических подходов селективного синтеза замещенных и конденсированных с гликольурилом 1,3,5-триазианов, перспективных в качестве синтонов для получения противоопухолевых агентов ^{14, 15}, пестицидов ¹⁶, биопротекторов топлив и смазочных масел ¹⁷, нами изучена трехкомпонентная конденсация гликольурила с формальдегидом и гидразидами кислот в присутствии катализаторов на основе *d*- и *f*-элементов. Выбор катализаторов обусловлен их активностью в реакциях аминотилирования и тиометилирования по подвижным атомам водорода первичной и вторичной аминогруппы ^{18, 19}.

На примере реакции тиофен-3-карбогидразида с гликольурилом и параформальдегидом установили, что в условиях $(RC(O)NHNH_2 : CH_2O : \text{гликольурил} : [Kat] = 20:40:10:1, 80^\circ C, \text{растворитель } CHCl_3\text{-MeOH}, 12 \text{ ч})$ с участием в качестве катализатора $SmCl_3 \cdot 6H_2O$ наблюдается образование 2,6-ди(тиофен-3-карбоксамид)-гексагидро-1H,5H-2,3a,4a,6,7a,8a-гексааза-циклопента[def]-флуорен-4,8-диона (**1a**) с выходом 25% (схема 1). Использование в качестве катализатора солей на основе *s*-, *d*- и *f*-элементов: $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (21%), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (20%), $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (7%), $RbNO_3$ (5%) не привело к увеличению выхода целевого продукта. В отсутствие катализатора реакция не проходит.

Фуран-3-карбогидразид и 4-метоксибензгидразид в разработанных условиях приводят к образованию 2,6-ди(фуран-3-карбоксамид)-гексагидро-1H,5H-2,3a,4a,6,7a,8a-гексааза-циклопента[def]-флуорен-4,8-диона (**1b**) и 2,6-ди(4-метоксибензамид)-гексагидро-1H,5H-2,3a,4a,6,7a,

8a-гексааза-циклопента[def]-флуорен-4,8-диона (**1в**) с выходами 16 и 12 % соответственно.

Гидразиды изоникотиновой, никотиновой и 3-метоксибензойной кислот в разработанных условиях $(RC(O)NHNH_2 : CH_2O : \text{гликольурил} : [Kat] = 20:40:10:1, 80^\circ C, \text{растворитель } CHCl_3\text{-MeOH}, 12 \text{ ч})$ с участием в качестве катализатора $SmCl_3 \cdot 6H_2O$ не вступили в реакцию с гликольурилом, давая исключительно N,N',N'' -(1,3,5-триазиан-1,3,5-триил)триизоникотинамид (**2a**), N,N',N'' -(1,3,5-триазиан-1,3,5-триил)триникотинамид (**2б**) и N,N',N'' -(1,3,5-триазиан-1,3,5-триил)-трис(3-метоксибензамид) (**2в**) с выходами 30, 32 и 22 % соответственно. Очевидно, это обусловлено большей реакционной способностью аминогрупп гидразидов изоникотиновой, никотиновой и 3-метоксибензойной кислот по сравнению с гликольурилом.

При проведении аминотилирования в присутствии $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в качестве катализатора выход **2a**, **2б** и **2в** составил 47, 56 и 34 % соответственно.

Строение соединений **1a-в** и **2a-в** доказано на основании ЯМР 1H , ^{13}C , масс-спектральных данных.

В спектрах ЯМР ^{13}C 2,6-ди(амидзамещенных) гексагидро-1H,5H-2,3a,4a,6,7a,8a-гексааза-циклопента[def]-флуорен-4,8-дионов для тетрациклического каркаса молекулы наблюдаются характеристичные сигналы метиновых $\delta_C(CH)$: ~63–69 м.д. и метиленовых $\delta_C(-NCH_2N-)$: ~63–66 м.д. (δ_H ~4.59–4.82 м.д.) групп, а также карбонильной группы при $\delta_C(-C=O)$ ~157 м.д. соответственно.

В спектрах ЯМР 1H и ^{13}C новых симм-1,3,5-триазианов **2a-в** метиленовые атомы углерода и

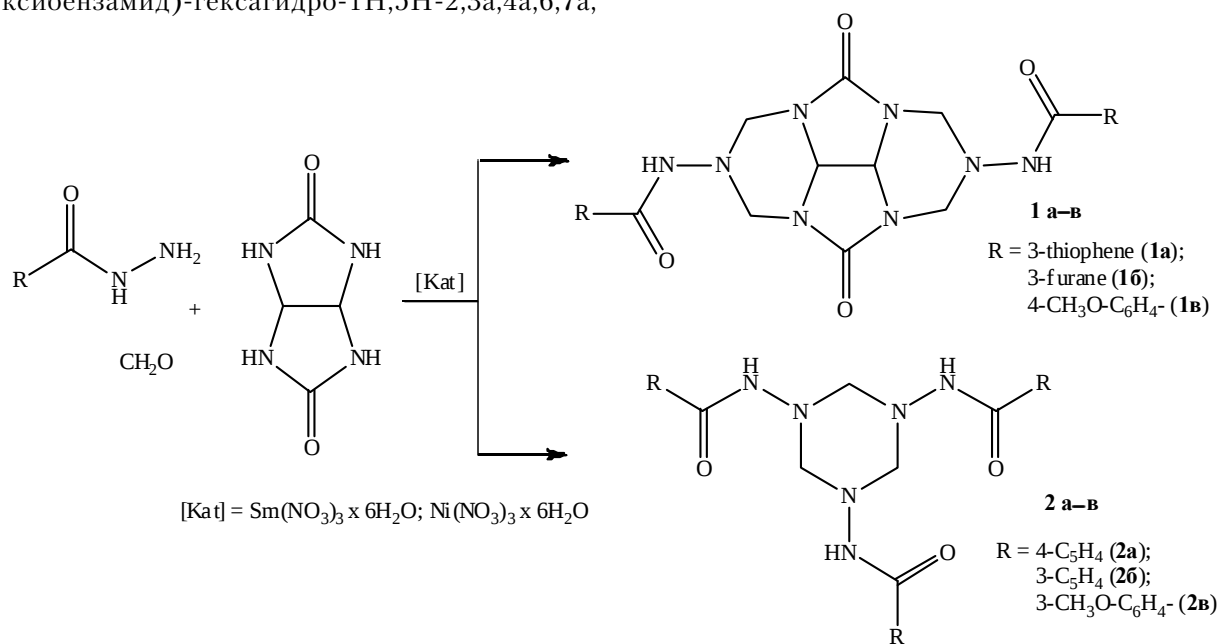


Схема 1

водорода резонируют в виде синглетов при δ_C (-NCH₂N-): ~73 м.д. (δ_H 4.12–4.18 м.д.).

Таким образом, трехкомпонентная конденсация гликольурила с формальдегидом и тиофен-(фуран)-3-карбогидразидом и 4-метоксибензгидразидом в присутствии SmCl₃·6H₂O в качестве катализатора приводит к формированию труднодоступных 2,6-амидзамещенных гексагидро-1Н,

5Н-2,3а,4а,6,7а,8а-гексаазациклопента-[def]флуорен-4,8-дионов с невысокими выходами, тогда как гидразиды изоникотиновой, никотиновой и 3-метоксибензойной кислот подвергаются циклотримеризации с образованием исключительно N,N',N''-(1,3,5-триазиан-1,3,5-триил)тризамещенных амидов кислот.

Литература

1. Karcher S., Kornmuller A., Jekel M. Cucurbituril for water treatment. Part I: Solubility of cucurbituril and sorption of reactive dyes // *Wat. Res.*– 2001.– V.35, №14.– Pp.3309-3316.
2. Ma D., Hettiarachchi G., Nguyen D., Zhang B., Wittenberg J. B., Zavalij P. Y., Briken V., Isaacs L. Acyclic cucurbit[n]uril molecular containers enhance the solubility and bioactivity of poorly soluble pharmaceuticals // *Nat. Chem.*– 2012.– V.4.– Pp.503-510.
3. Wego A., Jansen K., Buschmann H.-J., Schollmeyer E., Dopp D. Synthesis Of Cucurbit[5]Uril-Spermine-[2]Rotaxanes // *J. Incl. Phen. Macr. Chem.*– 2002.– V.43.– Pp.201-205.
4. Lucas D., Minami T., Iannuzzi G., Cao L., Wittenberg J. B., Anzenbacher Jr. P., Isaacs L. Templated Synthesis Of Glycoluril Hexamer And Monofunctionalized Cucurbit[6]Uril Derivatives // *JACS.*– 2011.– T.133.– Pp.17966-17976.
5. Kravchenko A.N., Sigachev A.S., Maksareva E.Yu., Gazieva G.A., Trunova N.S., Lozhkina B.V., Pivina T.S., Ilyin M.M., Lyssenko K.A., Nelyubina Yu.V., Davankov V.A., Lebedeva O.V., Makhova N.N., Tartakovsky V.A. Synthesis of new chiral mono-, di-, tri-, and tetraalkylglycolurils // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*– 2005.– V.54, №3.– Pp.691-704.
6. Kravchenko A. N., Chikunov I. E., Lyssenko K. A., Baranov V. V. Glycolurils in α -ureido- and α -aminoalkylation reactions. 3. N-(hydroxymethyl)glycolurils in reactions with aliphatic amines and amino acids // *Chemistry of Heterocyclic Compounds.*– 2014.– V.50, №9.– Pp.1322-1331.
7. Sal'keeva L.K., Roschenthaler G.-V., Bakibaev A. A., Voitecek P., Shibaeva A.K., Taishibekova E.K., Zhortarova A.A., Sugralin L.M. Synthesis and study of new nitrogen-containing heterocycles based on glycoluril derivatives // *Russ. J. Gen. Chem.*– 2015.– V.85, №1.– Pp.88-91.
8. Shimizu T. Glycoluril as a slow release nitrogen fertilizer // *Soil Science and Plant Nutrition.*– 1987.– V.33, Is.2.– Pp.291-298.
9. Машковский М.Д. Лекарственные средства.– М.: Новая волна, 2008.– 1206 с.
10. Буслаева М.Т., Громов С.П., Сидоренко Н.И. Комплексообразование палладия (II) с макрогетероциклическими лигандами // *Российский химический журнал.*– 2006.– Т.50, №4.– С.26-35.
11. Матисиак Дж., Малински З. Противогрибковая активность аналогов 2-(2,4-дигидроксифенил)-1,3,4-тиадиазола в отношении *Candida spp. in vitro* // *Биоорганическая химия.*– 2007.– №6.– С.640-647.

References

1. Karcher S., Kornmuller A., Jekel M. [Cucurbituril for water treatment. Part I: Solubility of cucurbituril and sorption of reactive dyes]. *Wat. Res.*, 2001, vol.35, no.14, pp.3309-3316.
2. Ma D., Hettiarachchi G., Nguyen D., Zhang B., Wittenberg J. B., Zavalij P. Y., Briken V., Isaacs L. [Acyclic cucurbit[n]uril molecular containers enhance the solubility and bioactivity of poorly soluble pharmaceuticals]. *Nat. Chem.*, 2012, vol.4, pp.503-510.
3. Wego A., Jansen K., Buschmann H.-J., Schollmeyer E., Dopp D. [Synthesis Of Cucurbit[5]Uril-Spermine-[2]Rotaxanes]. *J. Incl. Phen. Macr. Chem.*, 2002, vol.43, pp.201-205.
4. Lucas D., Minami T., Iannuzzi G., Cao L., Wittenberg J. B., Anzenbacher Jr. P., Isaacs L. [Templated Synthesis Of Glycoluril Hexamer And Monofunctionalized Cucurbit[6]Uril Derivatives]. *JACS*, 2011, vol.133, pp.17966-17976.
5. Kravchenko A.N., Sigachev A.S., Maksareva E.Yu., Gazieva G.A., Trunova N.S., Lozhkina B.V., Pivina T.S., Ilyin M.M., Lyssenko K.A., Nelyubina Yu.V., Davankov V.A., Lebedeva O.V., Makhova N.N., Tartakovsky V.A. [Synthesis of new chiral mono-, di-, tri-, and tetraalkylglycolurils]. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, 2005, vol.54, no.3, pp.691-704.
6. Kravchenko A. N., Chikunov I. E., Lyssenko K. A., Baranov V. V. [Glycolurils in α -ureido- and α -aminoalkylation reactions. 3. N-(hydroxymethyl)glycolurils in reactions with aliphatic amines and amino acids]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2014, vol.50, no.9, pp.1322-1331.
7. Sal'keeva L.K., Roschenthaler G.-V., Bakibaev A.A., Voitecek P., Shibaeva A.K., Taishibekova E.K., Zhortarova A.A., Sugralin L.M. [Synthesis and study of new nitrogen-containing heterocycles based on glycoluril derivatives]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2015, vol.85, no.1, pp.88-91.
8. Shimizu T. [Glycoluril as a slow release nitrogen fertilizer]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 1987, vol.33, is.2, pp.291-298.
9. Mashkovskiy M.D. *Lekarstvennyye sredstva* [Medicines]. Moscow, Novaya volna Publ., 2008, 1206 p.
10. Buslayeva M.T., Gromov S.P., Sidorenko N.I. *Kompleksoobrazovaniye palladiya (II) s makrogeterotsiklicheskimy ligandami* [Complexation of palladium (II) with macroheterocyclic ligands]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal* [Russian Chemical Journal], 2006, vol.50, no.4, pp.26-35.
11. Matisiak Dzh., Malinski Z. *Protivogribkovaya aktivnost' analogov 2-(2,4-digidroksifenil)-1,3,4-tiadiazola v otnoshenii Candida spp. in vitro* [Antifungal activity of 2-(2,4-dihydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole analogues against *Candida spp. in vitro*]. *Bioorganicheskaya khimiya* [Bioorganic Chemistry], 2007, no.6, pp.640-647.

12. Hairullina R.R., Geniyatova A.R., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. Synthesis of N-(4-oxo(thioxo)-1,3,5-triazinan-1-yl)arylamides using samarium-containing catalysts // *Chem. Heterocyclic Comp.* – 2014. – V.50, №5. – Pp.715-719.
13. Khairullina R.R., Geniyatova A.R., Meshcheryakova E.S., Khalilov L.M., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. Catalytic cycloaminomethylation of ureas and thioureas with N,N-bis(methoxymethyl)alkanamines // *Russ. J. Org. Chem.* – 2015. – V.51, №1. – Pp.116-120.
14. Movassaghi M., Siegel D. S., Han S. Total synthesis of all (–)-agelastatin alkaloids // *J. Royal Soc. Chem.* – 2010. – P.1.
15. Ambrosio M.D., Guerriero A., Debitus C., Ribes O., Pusset J., Leroy S., Pietra F. Agelastatin A, a new skeleton cytotoxic alkaloid of the oroidin family. Isolation from the axinellid sponge agelas dendromorpha of the coral sea // *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* – 1993. – Pp.1305-1306.
16. Горбатова О.Н., Жербеv А.В., Королева О.В. Триазиновые пестициды: структура, действие на живые организмы, процессы деградации // *Успехи биологической химии.* – 2006. – Т.46. – С.323-348.
17. Farzaliev V.M., Allakhverdiev M.A., Magerramov A.M., Shirinova N.A., Dzhavadova L.A., Rzaeva I.A., Khalilova A.Z., Aliev F.Yu. 3-Substituted thietanes as effective inhibitors of cumene oxidation // *Russ. J. App. Chem.* – 2001. – V.74, №1. – Pp.114-117.
18. Khairullina R.R., Akmanov B.F., Kunakova R.V., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. Catalytic thiomethylation of carboxylic acid hydrazides // *Russ. Chem. Bull. In. Ed.* – V.62, №1. – Pp.98-103.
19. Khairullina R.R., Tyumkina T.V., Geniyatova A.R., Abdullin M.F., Ibragimov A.G. Catalytic cycloaminomethylation of aminobenzamides with 1,3-bis[dimethylamino(methoxy)methyl]thiourea // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2019. – V.89, №3. Pp.378-384.
12. Hairullina R.R., Geniyatova A.R., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. [Synthesis of N-(4-oxo(thioxo)-1,3,5-triazinan-1-yl)arylamides using samarium-containing catalysts]. *Chem. Heterocyclic Comp.*, 2014, vol.50, no.5, pp.715-719.
13. Khairullina R.R., Geniyatova A.R., Meshcheryakova E.S., Khalilov L.M., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. [Catalytic cycloaminomethylation of ureas and thioureas with N,N-bis(methoxymethyl)alkanamines]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2015, vol.51, no.1, pp.116-120.
14. Movassaghi M., Siegel D. S., Han S. [Total synthesis of all (–)-agelastatin alkaloids]. *J. Royal Soc. Chem.*, 2010, p.1.
15. Ambrosio M. D., Guerriero A., Debitus C., Ribes O., Pusset J., Leroy S., Pietra F. [Agelastatin A, a new skeleton cytotoxic alkaloid of the oroidin family. Isolation from the axinellid sponge agelas dendromorpha of the coral sea]. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1993, pp.1305-1306.
16. Gorbatova O.N., Zherbev A.V., Koroleva O.V. *Triazinovyye pestitsidy: struktura, deystviye na zhivyye organizmy, protsessy degradatsii* [Triazine pesticides: structure, effect on living organisms, degradation processes]. *Uspekhi biologicheskoy khimii* [Advances in Biological Chemistry], 2006, vol.46, pp.323-348.
17. Farzaliev V.M., Allakhverdiev M.A., Magerramov A.M., Shirinova N.A., Dzhavadova L.A., Rzaeva I.A., Khalilova A.Z., Aliev F.Yu. [3-Substituted thietanes as effective inhibitors of cumene oxidation]. *Russ. J. App. Chem.*, 2001, vol.74, no.1, pp.114-117.
18. Khairullina R.R., Akmanov B.F., Kunakova R.V., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. [Catalytic thiomethylation of carboxylic acid hydrazides]. *Russ. Chem. Bull. In. Ed.*, vol.62, no.1, pp.98-103.
19. Khairullina R.R., Tyumkina T.V., Geniyatova A.R., Abdullin M.F., Ibragimov A.G. [Catalytic cycloaminomethylation of aminobenzamides with 1,3-bis[dimethylamino(methoxy)methyl]thiourea]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2019, vol.89, no.3, pp.378-384.

Ф. Х. Алиева (д.х.н., зав. лаб.), Н. З. Исаев (асп.), Л. Н. Гусейнова (спец.)

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ХОД РЕАКЦИИ ЭТЕРИФИКАЦИИ АНГИДРИДА ОКТЕНИЛАНТАРНОЙ КИСЛОТЫ ОКТАНОЛОМ

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю. Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования Азербайджанской Республики, лаборатория «Синтетические масла»
Республика Азербайджан, AZ1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30; email: fatma-aliyeva@mail.ru

F. Kh. Aliyeva, N. Z. Isayev, L. N. Huseynova

INFLUENCE OF VARIOUS CATALYSTS ON THE PROGRESS OF THE ESTERIFICATION REACTION OF OCTENYLSUCCINIC ANHYDRIDE WITH OCTANOL

Y. H. Mamedaliyev's Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education
30, Khojaly ave., AZ 1025, Baku, Republic of Azerbaijan; e-mail: fatma-aliyeva@mail.ru

Изучена реакция этерификации ангидрида октениллантарной кислоты (ОЯК) алифатическим спиртом – *n*-октанолом в присутствии различных катализаторов: Цеокар-600, Цеокар-2, КУ-2-8, КН-30, КУ-23, Цеокар/HCl, NaHSO₄, Al₂(SO₄)₃, 1,4-диметилпиперазина, гидросульфат N-метил пирролидона. Показаны результаты проведения реакции в присутствии различных азеотропных растворителей (бензола, толуола, *n*-ксилола). На основании проведенных исследований в качестве катализатора для реакции этерификации ОЯА с октанолом рекомендуется использовать Цеокар/HCl.

Ключевые слова: дикарбоновая кислота; катализатор; ОЯК; этерификация.

The article is devoted to the study of the esterification reaction of octenylsuccinic anhydride (OSA) with an aliphatic alcohol – *n*-octanol in the presence of various catalysts: Tseokar-600, Tseokar-2, KU-2-8, KN-30, KU-23, Tseokar/HCl, NaHSO₄, Al₂(SO₄)₃, 1,4-dimethylpiperazine, N-methyl pyrromidone hydrogen sulfate. The reaction was also studied in the presence of various azeotropic solvents (benzene, toluene, *p*-xylene). Based on the conducted studies, Tseokar/HCl is recommended to be used as a catalyst for the esterification reaction of ONA with octanol.

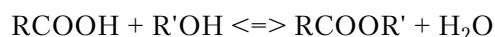
Key words: catalyst; dicarboxylic acid; esterification; OSA.

Сложные эфиры карбоновых кислот имеют широкий диапазон применения и используются в различных отраслях промышленности в качестве смазочных материалов, присадок к смазочным маслам и топливам, растворителей, пищевых добавок, парфюмерных композиций, реагентов для обработки текстиля и бумаги, пластификаторов ^{1, 2}. Поэтому оптимизация условий синтеза сложных эфиров таких кислот, особенно дикарбоновых, является актуальной.

Синтетические смазочные материалы на основе эфиров дикарбоновых кислот обеспечивают многочисленные преимущества в производительности по сравнению с минеральными маслами ³. «Синтетика» позволяет значительно продлить срок службы масла, увеличить интервалы его замены, применять в более широком диапазоне температур, чем минеральные масла. Опыт эксплуа-

тации также показывает, что синтетические масла образуют более толстые и прочные пленки на поверхности металла, чем их аналоги минерального масла.

Наиболее известным используемым методом получения сложного эфира из спирта и карбоновой кислоты является метод этерификации Фишера-Шпейера, часто называемый просто этерификацией ⁴. Карбоновые кислоты и спирты этерифицируются согласно обратимому уравнению:



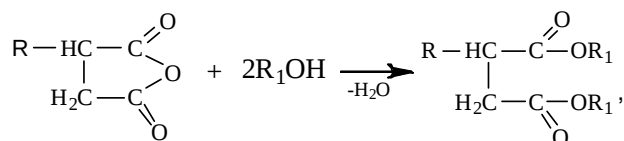
Эта реакция катализируется кислотными катализаторами, где обычно используемой кислотой являлась серная, но при ее использовании этерификат менял свой цвет и требовалась его промывка. По мере нагревания реакционной смеси скорость реакции значительно увеличивается, поэто-

Дата поступления 27.05.24

му большинство этерификаций по Фишеру проводятся с обратным холодильником. Для повышения выхода продукта применяют большой избыток спирта или растворителя. Воду удаляют с помощью ловушки Дина-Старка.

Аналогично протекает этерификация и дикарбоновых кислот с последовательным образованием моно- и диэфиров.

Важную роль в процессе этерификации также играют катализаторы⁵⁻⁷. В настоящей работе на примере *n*-октилового спирта изучено влияние природы катализатора на реакцию этерификации ангидрида октениллантарной кислоты (ОЯК) одноатомным алифатическим спиртом линейного строения (схема 1).



где R = C₈H₁₅; R₁ = C₈H₁₇

Схема 1

Материалы и методы исследования

Исследование осуществляли на примере реакции этерификации ангидрида ОЯК со спиртом алифатического ряда *n*-октанолом с использованием избытка спирта либо различных растворителей (бензол, толуол, *n*-ксилол). Соотношение ОЯК: спирт = 1 : 2Σ3 (если спирт берется в соотношении 1 : 2, используется растворитель; если же спирт берется в избытке, то есть в соотношении 1 : 3, растворитель не требуется)

Этерификацию проводили в трехгорлой круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой, термометром, обратным холодильником и ловушкой Дина-Старка для отделения реакционной воды при температуре кипения соответствующего растворителя, или, в случае использования избытка спирта, при температуре кипения спирта. Конец реакции определяли по количеству выделенной воды и значению кислотного числа. Полученный этерификат после отгонки растворителя подвергали вакуумной перегонке. При этом выделяли моно- и диэфиры.

В работе использовали катализаторы КУ-23, NaHSO₄, Цеокар-600, 1,4-диметилпиперазин, гидросульфат N-метилпирролидона, Цеокар, пропианый HCl, КН-30, Al₂(SO₄)₃, КУ-2-8. Количество катализаторов изменялось от 0.5 до 1.5 % от количества реакционной смеси.

Результаты и их обсуждение

Реакцию этерификации ангидрида ОЯК в избытке спирта проводили при соотношении ангидрид ОЯК : *n*-октанол = 1 : 3 при температуре кипения спирта 195 °С. Окончание реакции определяли по количеству выделившейся реакционной воды. Результаты экспериментов приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, выход целевого диэфира возрастает с увеличением количества использованного катализатора.

Из данных табл. 1 также следует, что при использовании в качестве катализатора гидросульфата N-метилпирролидона (в количестве от 0.5 до 1.5 %) выход целевого диэфира ОЯК составлял 85.4–89.7 % теор., а при использовании дигидросульфата 1,4-диметилпиперазина в тех же количествах 73.2–83.1 % теор. соответственно. При этом продолжительность первой реакции 4 ч, а второй – 6 ч. Это позволяет сделать вывод о том, что гидросульфат N-метилпирролидона является более активным катализатором в реакции этерификации ОЯК по сравнению с дигидросульфатом 1,4-диметилпиперазина.

Как видно из данных табл. 1, наибольший выход диоктилового эфира ОЯК при продолжительности реакции 4 ч был достигнут при использовании катализатора Цеокар/HCl и NaHSO₄ (94.8% от теор.). Выход эфира в присутствии катализаторов Цеокар-2 и КУ-2-8 практически одинаковый (86.7 и 86.5 % от теор. соответственно), но по продолжительности реакции Цеокар-2 проявляет лучший результат (4 ч против 5 ч). Несмотря на это, катализаторы Цеокар-2 и КУ-2-8 уступают по активности Цеокар/HCl и NaHSO₄. Самый низкий выход эфира – 82.1% от теор. получен на катализаторе КУ-23.

Далее реакцию этерификации ангидрида ОЯК проводили в присутствии ароматических растворителей – бензола, толуола и *n*-ксилола.

Данные в присутствии азеотропного растворителя бензола приведены в табл. 2. Реакция проводилась при температуре кипения бензола (80 °С). Об окончании реакции судили по количеству выделенной реакционной воды.

Как видно из данных табл. 2, выход целевого диэфира в присутствии всех вышеуказанных катализаторов в этом случае намного меньше по сравнению с выходом, достигнутым в избытке спирта. Например, реакция с Цеокар-600 (при количестве 1.5%) при избытке октанола-1 идет в течение 3 ч (выход 84.9% от теор.), а в присутствии бензола продолжительность реакции составляет 8 ч (выход 85.2% от теор.). В присутствии катализаторов Цеокар-2 и КУ-2-8Н в количестве 1.5% продолжительность реакции (4 и 5 ч, соответ-

Таблица 1

**Синтез диоктилового эфира ОЯК в избытке спирта
в присутствии различных катализаторов**

№	Катализатор	Кол-во катализатора, %	Время реакции, ч	Кис. число, мг КОН/ г	Выход эфира				Остаток	Колич. выделен. воды, г
					моно		диэфир			
					масса, г	%	масса, г	%	масса, г	
1	Цеокар-600	0.5	3	5.3	8.29	24.4	35.51	78.5	1.6	1.6
		1.0		4.0	7.3	21.5	36.07	79.8	1.3	1.7
		1.5		2.3	5.89	17.3	38.41	84.9	0.9	1.8
2	Цеокар-2	0.5	4	5.3	7.98	17.65	35.92	79.4	1.3	1.8
		1.0		2.5	7.04	15.58	37.46	82.9	0.7	1.8
		1.5		1.5	5.69	12.59	39.21	86.7	0.3	1.8
3	КУ-2-8	0.5	5	10.0	6.81	20.0	33.21	73.5	6.4	1.4
		1.0		4.0	5.94	17.5	36.9	80.5	2.0	1.8
		1.5		2.1	4.97	14.6	39.13	86.5	1.0	1.9
4	КН-30	0.5	5	15.0	4.32	12.7	34.54	76.4	7.3	1.2
		1.0		14.0	3.96	11.6	36.0	79.6	6.8	1.7
		1.5		5.3	2.5	7.4	38.68	85.6	2.1	1.9
5	КУ-23	0.5	3	41.0	15.36	45.2	26.44	45.2	4.0	1.2
		1.0		11.4	6.59	19.4	32.27	71.4	3.6	1.6
		1.5		5.6	5.53	16.3	37.11	82.1	1.4	1.9
6	Цеокар/HCl	0.5	4	7.0	4.33	5.0	102.57	90.7	6.5	4.1
		1.0		5.6	3.43	4.0	103.87	91.9	5.9	4.3
		1.5		4.0	0.64	0.8	107.16	94.8	4.2	4.5
7	NaHSO ₄	0.5	4	3.9	4.76	5.6	104.27	92.2	4.6	4.4
		1.0		3.54	4.23	5.0	105.04	92.9	3.1	4.6
		1.5		2.89	4.0	4.7	107.09	94.8	1.8	4.6
8	Al ₂ (SO ₄) ₃	0.5	4	11.2	6.49	19.0	32.31	71.5	6.7	1.5
		1.0		7.5	6.17	18.1	35.23	77.9	3.8	1.8
		1.5		4.5	5.63	16.6	37.67	83.3	1.8	1.9
9	1,4-диметил-пиперазин	0.5	6	13.5	5.48	8.0	71.62	73.2	14.0	2.9
		1.0		12.7	3.61	5.3	74.54	82.3	13.0	3.1
		1.5		12.1	2.86	4.2	75.29	83.1	12.0	3.3
10	Гидросульфат N-метил-пирролидона	0.5	4	8.1	8.13	12.0	77.27	85.4	5.0	3.7
		1.0		6.73	6.3	9.2	80.0	88.5	4.2	3.6
		1.5		5.9	5.77	8.5	81.13	89.7	3.4	3.5

Таблица 2

Синтез диоктилового эфира ОЯК в бензоле в присутствии различных катализаторов

№	Катализатор	Кол-во катализатора, %	Время реакции, ч	Кислот. число, мг КОН/ г	Выход эфира				Остаток	Кол-во выд. воды, г
					моно		диэфир			
					масса, г	%	масса, г	%	масса, г	
1	Цеокар-600	0.5	8	7.2	8.97	26.4	35.13	77.7	1.3	1.6
		1.0		4.9	7.11	20.9	37.39	82.7	0.7	1.8
		1.5		3.2	6.28	18.5	38.52	85.2	0.3	1.9
2	Цеокар-2	0.5	4	4.6	6.18	18.2	37.86	83.8	1.4	1.7
		1.0		2.9	6.04	17.8	38.32	84.8	0.7	1.8
		1.5		1.7	5.69	16.7	39.11	86.5	0.4	1.8
3	КУ-2-8	0.5	5	13.4	6.60	19.4	32.0	70.7	6.9	1.5
		1.0		5.2	5.12	12.8	37.45	82.8	3.4	1.8
		1.5		3.2	4.35	15.0	38.48	85.1	1.6	1.8
4	КН-30	0.5	5	21.3	7.43	21.9	30.17	66.7	8.3	1.1
		1.0		15.1	3.82	11.2	33.98	75.1	7.8	1.4
		1.5		8.2	2.36	6.9	40.04	88.5	2.9	1.7
5	NaHSO ₄	0.5	5	3.8	6.47	19.0	37.53	83.38	1.4	1.6
		1.0		3.1	5.54	16.30	38.86	85.9	0.8	1.8
		1.5		2.4	5.38	15.8	39.22	86.7	0.5	1.9
6	Al ₂ (SO ₄) ₃	0.5	4	14.3	5.52	16.2	33.28	73.6	6.6	1.6
		1.0		7.5	4.93	14.5	37.27	82.5	3.1	1.7
		1.5		5.4	4.04	11.9	38.26	84.6	2.9	1.8

Таблица 3

Синтез диоктилового эфира ОЯК в толуоле в присутствии различных катализаторов

№	Катализатор	Кол-во катализатора, %	Время реакции, ч	Кислот. число, мг КОН/ г	Выход эфира				Остаток	Кол-во выделен. воды, г
					моно		диэфир			
					масса, г	%	масса, г	%		
1	Цеокар-600	0.5	6	6.8	5.98	17.6	36.92	81.7	2.4	1.7
		1.0		3.8	5.55	16.3	37.62	83.2	2.1	1.8
		1.5		3.1	5.48	16.1	38.05	84.2	1.6	1.8
2	Цеокар-2	0.5	4	5.4	5.83	17.1	37.07	82.0	1.3	1.8
		1.0		3.2	4.54	13.4	39.86	88.02	0.8	1.8
		1.5		1.9	4.51	13.3	40.19	88.09	0.5	1.8
3	КУ-2-8	0.5	5	14.5	3.96	11.6	36.0	79.6	6.3	1.4
		1.0		6.1	3.94	11.6	38.54	85.2	2.7	1.8
		1.5		2.9	3.3	9.7	39.16	86.6	2.1	1.8
4	КН-30	0.5	5	24.5	9.89	29.0	28.81	63.7	6.9	1.4
		1.0		17.1	8.23	24.2	33.27	73.6	3.9	1.6
		1.5		7.3	5.04	14.8	38.26	84.6	1.9	1.8
5	КУ-23	0.5	3	16.9	7.21	21.2	34.49	76.3	6.8	1.6
		1.0		14.2	4.11	12.0	35.39	78.2	2.7	1.7
		1.5		9.8	3.3	9.0	39.10	86.5	2.8	1.8
6	NaHSO ₄	0.5	5	3.6	4.06	12.0	38.34	84.8	2.9	1.7
		1.0		2.3	4.05	12.0	38.94	86.2	2.5	1.8
		1.5		1.7	3.76	11.0	39.15	86.6	1.9	1.8
7	Al ₂ (SO ₄) ₃	0.5	4	13.4	4.72	13.9	34.28	75.8	6.4	1.6
		1.0		6.9	3.81	11.2	37.59	83.2	2.8	1.8
		1.5		3.8	3.61	10.6	39.09	86.5	2.4	1.8

Таблица 4

Синтез диоктилового эфира ОЯК в *п*-ксилоле в присутствии различных катализаторов

№	Катализатор	Кол-во катализатора, %	Время реакции, ч	Кислотное число, мг КОН/ г	Выход эфира				Остаток	Кол-во выделен. воды, г
					моно		диэфир			
					масса, г	%	масса, г	%		
1	Цеокар-600	0.5	6	16.9	5.34	15.7	34.4	76.1	5.9	1.6
		1.0		13.9	5.1	15.0	35.76	79.1	4.2	1.7
		1.5		8.1	2.77	8.14	40.23	89.0	2.2	1.8
2	Цеокар-2	0.5	4	6.4	4.82	14.2	37.68	83.4	2.7	1.8
		1.0		3.7	3.98	11.7	38.95	86.2	2.3	1.8
		1.5		2.8	3.95	11.6	39.32	87.0	1.9	1.8
3	КУ-2-8	0.5	5	12.1	3.99	11.7	35.41	78.3	5.9	1.7
		1.0		6.2	3.15	9.3	39.45	87.3	2.6	1.8
		1.5		4.9	2.62	7.7	40.48	89.6	2.1	1.8
4	КН-30	0.5	5	24.2	9.75	28.7	28.85	63.8	6.8	1.6
		1.0		16.2	6.55	19.3	34.45	76.2	4.3	1.7
		1.5		7.9	2.77	8.1	40.13	88.7	2.3	1.8
5	NaHSO ₄	0.5	5	4.3	4.17	12.3	37.53	83.0	5.3	1.8
		1.0		3.5	3.84	11.3	38.86	85.9	2.5	1.8
		1.5		2.1	2.37	7.0	39.03	86.3	2.0	1.8
6	Al ₂ (SO ₄) ₃	0.5	4	15.2	5.43	16.0	34.49	76.3	5.5	1.7
		1.0		8.1	5.31	15.6	37.27	82.5	2.5	1.8
		1.5		4.9	2.96	8.7	40.34	89.2	1.9	1.8

ственно) и выход в обоих случаях почти одинаковый – 86.7 и 86.5 % от теор., 86.5 и 85.1 % соответственно).

NaHSO₄ в избытке спирта работает намного лучше, так как при продолжительности реакции в течение 4 ч выход составляет 94.8% от теор., а в присутствии бензола ее продолжительность увеличивается до 5 ч, и выход составляет всего 86.7% от теор. С катализатором Al₂(SO₄)₃ в бензоле выход чуть выше – 84.6 против 83.3 % от теор.

В присутствии толуола (табл. 3) наибольший выход проявляет Цеокар-2 – 88.09% от теор. Результат с NaHSO₄ в присутствии бензола и толуола почти одинаковый (86.7 и 86.6 % от теор. соответственно).

Выход диэфира в толуоле в присутствии КУ-2-8 и Al₂(SO₄)₃ увеличивается с 85.1 до 86.6 % и с 84.6 до 86.5 % от теор. соответственно. Продолжительность реакции в толуоле в присутствии катализатора Цеокар-600 уменьшается по сравнению с бензолом от 8 до 6 ч.

Реакция в *n*-ксилоле (табл. 4) протекает с более высоким выходом по сравнению с бензолом и толуолом. Например, на Цеокар-600 при одинаковой продолжительности реакции (6 ч) выход в ксилоле составляет 89.0% от теор., а в толуоле – 84.2% от теор. Та же самая закономерность наблюдается в случае катализатора КУ-2-8 – выход в бензоле составляет 85.1%, в толуоле 86.6%, а в *n*-ксилоле 89.6% от теор. Выход эфира на катализаторе $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ при одинаковых продолжительности реакции и количеству катализатора (1.5%) в ксилоле увеличивается до 89.2% от теор., в бензоле 84.6%, в толуоле 86.5% от теор. С катализатором NaHSO_4 значения выхода эфира в бензоле (86.7%), в толуоле (86.6%), в *n*-ксилоле (86.3%) практически одинаковы.

На основании проведенных исследований можно заключить, что с увеличением количества всех катализаторов от 0.5 до 1.5 % выход эфира увеличивается.

Из числа использованных для реакции этерификации октенилэтантарного ангидрида *n*-октиловым спиртом катализаторов наилучшие результаты получены в случае применения NaHSO_4 и Цеокара, пропитанного HCl , в избытке спирта. Однако NaHSO_4 образует однородную смесь с реакционной массой и поэтому отделение его после реакции затруднительно.

Таким образом, Цеокар/ HCl можно рекомендовать как наилучший катализатор для реакции этерификации ОЯА октанолом.

Литература

1. Садиева Н.Ф., Насибова Г.Г., Искендерова С.А. и др. Эффективные пластификаторы для поливинилхлорида // Пластические массы. – 2018. – №3-4. – С.17-18.
2. Мамедьяров М.А., Алиева Ф.Х., Гурбанов Г.Н. Синтетические смазочные масла (структура и свойства). – М.: Научный мир, 2017. – 335 с.
3. Мамедьяров М.А. Химия синтетических масел. – Л.: Химия, 1989. – 236 с.
4. Matsumoto K., Yanagi R., Yohei Q. Recent Advances in the Synthesis of Carboxylic Acid Esters // Chapter in book Carboxylic acid – Key role in life science. – 2018. – 35 p.
5. Садиева Н.Ф., Зейналов Э.Б., Искендерова С.Л. и др. Эффективные катализаторы TiO_2 для синтеза триэтиленгликолевых диэфиров нефтяных кислот // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – №11. – С.33-36.
6. Алиева Ф.Х., Мамедьяров М.А., Гурбанов Г.Н., Кули-заде Ф.А. Синтез циклических сложных эфиров вицинальных дикарбоновых кислот и исследование их в качестве синтетических смазочных масел // Азербайджанский химический журнал. – 1999. – №1. – С.21-24.
7. Мамедьяров М.А., Алиева Ф.Х. Химическая структура и вязкостно-температурные свойства эфиров алкенилэтантарных кислот // Химия и технология топлив и масел. – 2009. – №2. – С.24-27.

References

1. Sadiyeva N.F., Nasibova G.G., Iskenderova S.A. i dr. *Effektivnyye plastifikatory dlya polivinilkhlorida* [Effective plasticizers for polyvinyl chloride]. *Plasticheskiye massy* [Plastics], 2018, no.3-4, pp.17-18.
2. Mamedyarov M.A., Alieva F.Kh., Gurbanov G.N. *Sinteticheskiye smazochnyye masla (struktura i svoystva)* [Synthetic lubricating oils (structure and properties)]. Moscow, Nauchnyi mir Publ., 2017, 335 p.
3. Mamedyarov M.A. *Khimiya sinteticheskikh masel* [Chemistry of synthetic oils]. Leningrad, Khimiya Publ., 1989, 236 p.
4. Matsumoto K., Yanagi R., Yohei Q. [Recent Advances in the Synthesis of Carboxylic Acid Esters]. Chapter in book Carboxylic acid – Key role in life science. 2018. 35 p.
5. Sadiyeva N.F., Zeynalov E.B., Iskenderova S.L. i dr. *Effektivnyye katalizatory TiO_2 dlya sinteza trietilenglikolevykh diefirov neftyanykh kislot* [Effective TiO_2 catalysts for the synthesis of triethylene glycol diesters of petroleum acids]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2014, no.11, pp.33-36.
6. Aliyeva F.Kh., Mamed'yarov M.A., Gurbanov G.N., Kuli-zade F.A. *Sintez tsiklicheskh slozhnykh efirov vitsinal'nykh dikarbonovykh kislot i issledovaniye ikh v kachestve sinteticheskikh smazochnykh masel* [Synthesis of cyclic esters of vicinal dicarboxylic acids and their study as synthetic lubricating oils]. *Azerbaydzhanskiy khimicheskiy zhurnal* [Azerbaijan Chemical Journal], 1999, no.1, pp.21-24.
7. Alieva F.Kh., Mamed'yarov M.A. [Chemical structure and viscosity-temperature properties of alkenyl succinates]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2009, vol. 45, no.2, pp. 92-97.

Р. С. Нагиев (соиск.), А. Д. Бадикова (д.т.н., проф., зав. каф.), И. М. Борисов (д.х.н., проф.),
С. Р. Сахибгареев (к.х.н., доц.), М. Р. Султанова (асс.)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОНАМОЛИБДОНИКЕЛАТА (IV) АММОНИЯ

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

R. S. Nagiev, A. D. Badikova, I. M. Borisov, S. R. Sakhibgareev, M. R. Sultanova

STUDY OF THE SURFACE OF SULPHIDE HYDRODESULFURIZATION CATALYSTS PREPARED USING AMMONIUM NONAMOLYBDONICELATE (IV)

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

Синтезированы сульфидные катализаторы гидрообессеривания из предварительно приготовленных оксидных предшественников. Для получения гетерополисоединения состава $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и серии образцов сульфидных катализаторов гидрообессеривания были использованы реактивы: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (х.ч.), NH_4OH (ч.д.а.), $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (ч.д.а.), HNO_3 (х.ч.), АОА (активный оксид алюминия), вода дистиллированная (удельная электрическая проводимость при 20 °С не более $5 \cdot 10^{-4}$ См/м). Синтезированные катализаторы исследованы рентгенофлуоресцентным методом анализа, температурно-программированным восстановлением водородом и ИК-спектроскопией диффузного отражения. Исследование особенностей восстановления и исследования ИК-спектроскопией адсорбированного монооксида углерода на поверхности образцов сульфидных катализаторов показало, что использование $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ приводит к увеличению степени дисперсности частиц активного компонента на поверхности Al_2O_3 -носителя, что косвенно свидетельствует о перспективах использования гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ для приготовления катализаторов гидрообессеривания.

Ключевые слова: NiMoS-фаза; гетерополисоединение состава $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; дисперсность частиц активного компонента; ИК-спектроскопия адсорбированного монооксида углерода; катализатор гидрообессеривания; непрототипированный MoS_2 ; оксид алюминия; рентгенофлуоресцентный анализ; сульфидный катализатор; температурно-программированное восстановление водородом.

Sulfide hydrodesulfurization catalysts were synthesized from pre-prepared oxide precursors. To prepare a heteropolycompound $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and a series of samples of sulfide hydrodesulfurization catalysts, the chemical reagents were used: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (chemically pure), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (analytical grade), $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (chemically pure), NH_4OH (analytical grade), $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (analytical grade), HNO_3 (chemically pure), AOA (active aluminum oxide), distilled water (electrical conductivity at 20 °C, no more than $5 \cdot 10^{-4}$ S/m). The synthesized catalysts were studied using modern physicochemical methods of analysis: X-ray fluorescence, temperature-programmed reduction with hydrogen and infrared diffuse reflectance spectroscopy. A study of the features of reduction and IR spectroscopy of adsorbed carbon monoxide on the surface of samples of sulfide catalysts made it possible to establish that the use of a heteropolycompound $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ leads to an increase in the degree of dispersion of the particles of the active component on the surface of the Al_2O_3 support. The results of the studies indirectly indicate the prospects for using heteropolycompounds $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ for the preparation of modern hydrodesulfurization catalysts.

Key words: aluminum oxide; heteropolycompound of composition $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; hydrodesulfurization catalyst; IR spectroscopy of adsorbed carbon monoxide; NiMoS phase; particle dispersion of the active component; sulfide catalyst; temperature-programmed reduction with hydrogen; unmotivated MoS_2 ; X-ray fluorescence analysis.

Дата поступления 14.06.24

Ужесточение экологических требований, постоянный рост производимых видов моторных топлив, а также утяжеление сырья, вовлеченного в переработку, определяют необходимость разработки новых высокоэффективных катализаторов гидрообессеривания для достижения целевых параметров товарных видов нефтепродуктов ^{1,2}.

Катализаторы гидрообессеривания представляют собой композиции Ni(Co)–Mo(W), нанесенные на γ -Al₂O₃. Данные катализаторы готовят пропиткой носителя водными растворами солей активных металлов на основе парамolibдата аммония и нитрата никеля. Также известны методы приготовления катализаторов гидрообессеривания с использованием комплексов с органическими и неорганическими лигандами ³. Высокая растворимость гетерополисоединений в водных средах открывает возможности синтеза широкого спектра катализаторов гидрообессеривания с различным соотношением активных металлов Ni(Co) и Mo(W).

Эффективными катализаторами гидрообессеривания являются катализаторы, приготовленные на основе координационных соединений, относящихся к гетерополикислотам и их солям – гетерополисоединениям со структурой Кеггина ([XM₁₂O₄₀]ⁿ⁻), Андерсона ([XM₆O₂₄]ⁿ⁻) и Доусона ([X₂M₁₈O₆₂]ⁿ⁻), где М – обычно Mo (W); X – центральный атом-комплексобразователь. Гетерополикислоты и гетерополисоединения относят к классу полиоксометаллатов – многозарядных полианионов высокой симметрии ^{4–8}.

Перспективно использование других видов гетерополисоединений, в состав которых входят металлы Ni/Co/Mn и Mo(W), ввиду их слабой изученности ^{9–14}.

К перспективным композициям для катализа следует отнести гетерополисоединения структуры Во [XM₉O₃₂]ⁿ⁻, Уикли-Ямасэ [XM₁₀O₃₆]ⁿ⁻, [XM₁₂O₃₆]ⁿ⁻ и др. ¹⁵. На примере гетерополисоединения состава (NH₄)₆[NiMo₉O₃₂]·6H₂O, где Ni – центральный атом-комплексобразователь, было изучено влияние способа синтеза на структуру и свойства катализаторов ⁹. Присутствие в структуре комплекса (NH₄)₆[NiMo₉O₃₂] одновременно двух каталитически активных металлов – Ni и Mo является предпосылкой возможного синергетического эффекта в действии катализатора.

В настоящей работе изучено состояние поверхности NiMo-содержащих образцов сульфидных катализаторов в режиме температурно-программированного восстановления водородом и ИК-спектроскопии адсорбированного монооксида углерода.

Материалы и методы исследования

Приготовление катализаторов

Гетерополисоединение (NH₄)₆[NiMo₉O₃₂]·6H₂O готовили по известной методике ¹⁰.

Образцы сульфидных катализаторов получали из предварительно приготовленных оксидных предшественников по методике, представленной в ¹⁶. Порошок оксидной фракции катализаторов 0.25–0.50 мм высушивали при температуре 150 °С в течение 2 ч до полного удаления влаги из образца. Сульфидирование образцов катализаторов проводили на лабораторной проточной установке в потоке H₂S/H₂ с объемным соотношением 20:80 при поэтапном подъеме температуры и выдержке при 385 °С в течение 5.5 ч.

Исследование катализаторов

Восстановительные свойства образцов сульфидных катализаторов изучали методом температурного программированного восстановления водородом на хемосорбционном анализаторе ChemiSorb 2750 («Micromeritics», США). Предварительно образцы сульфидных катализаторов подвергали окислению в температурно-программированном режиме в потоке газовой смеси, содержащей 10% об. O₂ и 90% об. Ar, при скорости потока 20 мл/мин и скорости нагрева 10 °С/мин в диапазоне температур от 25 до 200 °С. Образцы выдерживали при 200 °С в течение 10 мин и охлаждали до комнатной температуры со скоростью 10 °С/мин. Процесс температурного программированного восстановления водородом проводили в диапазоне температур 25–700 °С в потоке газовой смеси, содержащей 10% об. H₂ и 90% об. Ar при скорости потока 20 мл/мин и скорости нагрева 10 °С/мин.

Помимо температурного программированного восстановления водородом, при выполнении работы также были проведены элементный анализ на рентгенофлуоресцентном спектрометре XRF-1800 (Shimadzu, Япония) и изучение активных центров методом инфракрасной спектроскопии монооксида углерода, адсорбированного на поверхности образцов катализаторов на ИК-Фурье спектрометре (Shimadzu, Япония).

Обсуждение результатов

Исследование элементного состава образцов сульфидных катализаторов методом рентгенофлуоресцентного анализа показало значительное содержание никеля, молибдена и серы в составе каталитических композиций. Содержание серы в синтезированных катализаторах варьировалось от 4.68 до 5.34 % мас., что свидетельствует о высокой степени сульфидирования оксидных предшественников. Мольное соотношение атомов никеля

и суммы атомов никеля и молибдена варьировалось в диапазоне от 0.34 до 0.44, что является оптимальным для нанесенных катализаторов гидрообессеривания (табл. 1).

Исследование особенностей восстановления образцов сульфидных форм катализаторов методом температурно-программированного восстановления водородом показало наличие двух пиков поглощения водорода с максимумами в области 423–456 °С и 568–630 °С (рис. 1). Первый пик связан с восстановлением мелкокристаллических мультипакетов MoS_2 , промотированных Ni, а второй – с восстановлением более крупных мультипакетов MoS_2 . Следует отметить смещение максимумов пиков поглощения H_2 в область более низких температур, что, в свою очередь, свидетельствует о более высокой степени дисперсности частиц в случае катализаторов, приготовленных на основе $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^{17–19}.

Исследование активных центров сульфидных форм катализаторов методом инфракрасной спектроскопии монооксида углерода, адсорбированного на поверхности образцов катализаторов при комнатной температуре (рис. 2), показало наличие двух характерных интенсивных пиков на ИК-спектре. Первый пик в области 2105–2130 cm^{-1} характерен для монооксида углерода, адсорбированного на непротитированном MoS_2 , а второй пик в области 2055–2075 cm^{-1} характерен для монооксида углерода, адсорбированного на NiMoS-фазе (промотированный никелем MoS_2). Увеличение интенсивности пиков для образцов сульфидных катализаторов, приготовленных на основе $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, указывает на более высокую степень дисперсности частиц активной NiMoS фазы ²⁰.

Таблица 1

Содержание Ni, Mo и S в образцах сульфидных катализаторов

Состав образца	Содержание Ni, % мас.	Содержание Mo, % мас.	Содержание S, % мас.	Мольное соотношение Ni/(Ni+Mo)
$\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Ni/(Ni+Mo) = 0.34)	2.79	8.92	4.79	0.34
$\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Ni/(Ni+Mo) = 0.44)	3.97	8.21	5.05	0.44
$\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Ni/(Ni+Mo) = 0.35)	3.07	9.48	5.34	0.35
$\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Ni/(Ni+Mo) = 0.36)	2.93	8.62	4.68	0.36

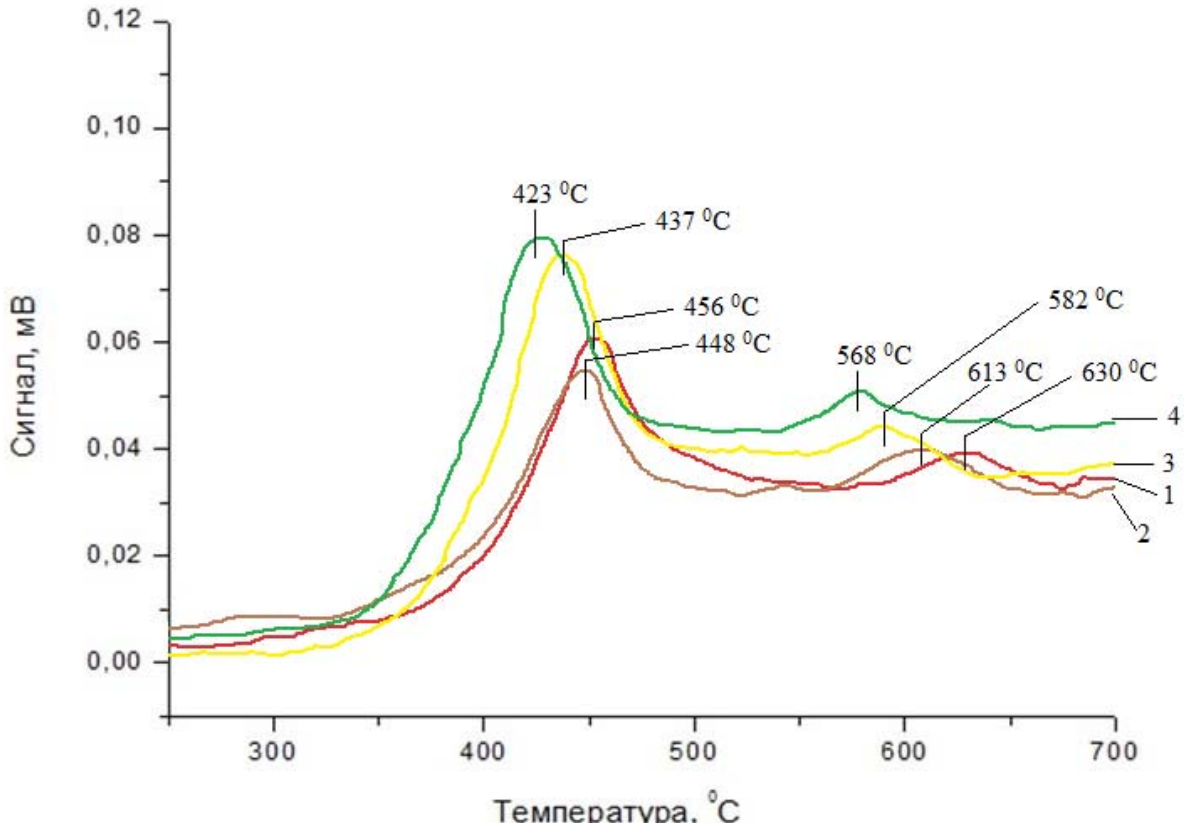


Рис. 1. Спектры температурно-программированного восстановления образцов сульфидных катализаторов: 1 – $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Ni/(Ni+Mo) = 0.34); 2 – $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Ni/(Ni+Mo) = 0.44); 3 – $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Ni/(Ni+Mo) = 0.35); 4 – $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Ni/(Ni+Mo) = 0.36)

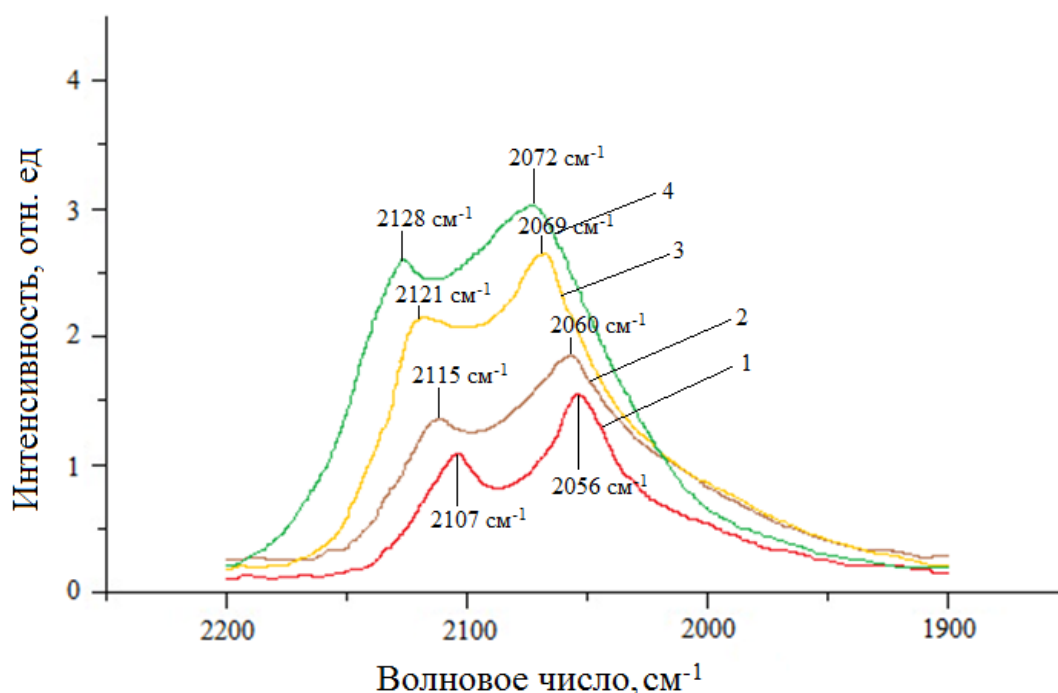


Рис. 2. Инфракрасные спектры образцов сульфидных катализаторов: 1 – $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo}) = 0.34$); 2 – $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo}) = 0.44$); 3 – $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo}) = 0.35$); 4 – $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo}) = 0.36$)

Таким образом, гетерополисоединение состава $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ приводит к увеличению степени дисперсности частиц активного компонента на поверхности Al_2O_3 -носителя, и его

можно рекомендовать для использования при синтезе современных катализаторов гидрообессеривания.

Литература

1. «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту»: Технический регламент Таможенного союза. <https://docs.cntd.ru/document/902307833>.
2. Zhu H., Mao Z., Liu B., Yang T., Feng X., Jin H., Peng C., Yang C., Wang J., Fang X. Regulating catalyst morphology to boost the stability of Ni-Mo/ Al_2O_3 catalyst for ebullated-bed residue hydrotreating // *Green Energy & Environment*. – 2021. – №2. – Pp.283-290.
3. Minaev P.P., Nikulshin P.A., Kulikova M.S., Pimerzin A.A., Kogan V.M. NiWS/ Al_2O_3 hydrotreating catalysts prepared with 12-tungstophosphoric heteropolyacid and nickel citrate: effect of Ni/W ratio // *Applied Catalysis A: General*. – 2015. – V.505. – Pp.456-466.
4. Heravi M., Bamoharram F. Chap. 2. Heteropoly acids: An overview. In: *Advances in Green and Sustainable Chemistry, Heteropolyacids as Highly Efficient and Green Catalysts Applied in Organic Transformations*. – Elsevier, 2022. – Pp.61-140.
5. Rezvani M.A., Miri O.F. Synthesis and characterization of PWMn/NiO/PAN nanosphere composite with superior catalytic activity for oxidative desulfurization of real fuel // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – V.369. – Pp.775-783.
6. Егорова Л.А., Радишевская Н.И., Изаак Т.И. Полимерные композиции на основе молибдофосфатов железа, кобальта и полиакрилатов // *ЖПХ*. – 2003. – Т.76, №2. – С.338-339.

References

1. <https://docs.cntd.ru/document/902307833>.
2. Zhu H., Mao Z., Liu B., Yang T., Feng X., Jin H., Peng C., Yang C., Wang J., Fang X. [Regulating catalyst morphology to boost the stability of Ni-Mo/ Al_2O_3 catalyst for ebullated-bed residue hydrotreating]. *Green Energy & Environment*, 2021, no.2, pp.283-290.
3. Minaev P.P., Nikulshin P.A., Kulikova M.S., Pimerzin A.A., Kogan V.M. [NiWS/ Al_2O_3 hydrotreating catalysts prepared with 12-tungstophosphoric heteropolyacid and nickel citrate: effect of Ni/W ratio]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, vol.505, pp.456-466.
4. Heravi M., Bamoharram F. [Chap. 2. Heteropoly acids: An overview. In: *Advances in Green and Sustainable Chemistry, Heteropolyacids as Highly Efficient and Green Catalysts Applied in Organic Transformations*]. *Elsevier*, 2022, pp.61-140.
5. Rezvani M.A., Miri O.F. [Synthesis and characterization of PWMn/NiO/PAN nanosphere composite with superior catalytic activity for oxidative desulfurization of real fuel]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, vol.369, pp.775-783.
6. Egorova L.A., Radishevskaya N.I., Izaak T.I. [Polymeric formulations based on iron and cobalt molybdophosphates and polyacrylates]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2003, vol.76, no.2, pp.328-329.
7. Timofeeva M.N., Maksimov G.M., Likholobov V.A., Matrosova M.M. [A study of the acid properties of structurally and compositionally different heteropoly acids in acetic acid]. *Kinetics and Catalysis*, 2001, vol.42, no.6, pp.785-790.

7. Тимофеева М.Н., Матросова М.М., Максимов Г.М., Лихолобов В.А. Исследование кислотных свойств гетерополикислот различных структур и составов в уксусной кислоте // Кинетика и катализ. – 2001. – Т.42, №6. – С.862-867.
8. Flutsch A., Schroeder T., Grutter V.G., Patzke G.R. HIV-1 protease inhibition potential of functionalized polyoxometalates // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. – 2011. – №21. – Pp.1162-1166.
9. Liang J., Liu Y., Zhao J., Li X., Lu Y., Wu M., Liu C. Waugh-Type NiMo Heteropolycompounds as More Effective Precursors of Hydrodesulfurization Catalyst // *Catalysis Letters*. – 2014. – V.144. – Pp.1735-1744.
10. Ni E., Uematsu S., Tsukada T., Sonoyama N. Lithium intercalation into polyoxomolybdate $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ as the cathode material of lithium battery // *Solid State Ionics*. – 2016. – V.285. – Pp.83-90.
11. Flutsch A., Schroeder T., Grutter M.G., Patzke G.R. HIV-1 protease inhibition potential of functionalized polyoxometalates // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. – 2011. – №21. – Pp.1162-1166.
12. Maayan G., Neumann R. Direct aerobic epoxidation of alkenes catalyzed by metal nanoparticles stabilized by the $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ polyoxometalate // *Chem. Commun.* – 2005. – V.36. – Pp.4595-4597.
13. Lizama L., Klimova T. Highly active deep HDS catalysts prepared using Mo and W heteropolyacids supported on SBA-15 // *Appl. Catal. B*. – 2008. – V.82. – Pp.139-150.
14. Marchand K., Legens C., Guillaume D., Raybaud P. A rational comparison of the optimal promoter edge decoration of HDT NiMoS vs CoMoS catalysts // *Oil and Gas Science and Technology*, 2009, vol.64, pp.719-730.
15. Шевченко Д.С., Баянов В.А., Рахимова О.В. Применение гетерополисоединений в фотометрических методах анализа // Известия СПбГЭТУ ЛЭТИ. – 2016. – №8. – С.92-97.
16. Нагиев Р.С., Водянкина О.В., Мамонтов Г.В., Чернов Е.Б., Виссер Е.Е. Оксидные предшественники катализаторов гидроочистки с бимодальным распределением пор, приготовленные на основе гетерополисоединения состава $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2017. – №12. – С.12-18.
17. Liu H., Yin C., Li H., Liu B., Li X., Chai Y., Li Y., Liu C. Synthesis, characterization and hydrodesulfurization properties of nickel-copper-molybdenum catalysts for the production of ultra-low sulfur diesel // *Fuel*. – 2014. – V.129. – Pp.138-146.
18. Liu H., Liu C., Yin C., Chai Y., Li Y., Liu D., Liu B., Li X., Wang Y., Li X. Preparation of highly active unsupported nickel-zinc-molybdenum catalysts for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2015. – V.174-175. – Pp.264-276.
19. Borowiecki T., Gac W., Denis A. Effects of small MoO_3 additions on the properties of nickel catalysts for the steam reforming of hydrocarbons III. Reduction of Ni-Mo/ Al_2O_3 catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – V.270. – Pp.27-36.
20. Eswaramoorthi I., Sundaramurthy V., Das N., Dalai A.K., Adjaye J. Application of multi-walled carbon nanotubes as efficient support to NiMo hydrotreating catalyst // *Appl. Catal. A*. – 2008. – V.339. – Pp.187-195.
8. Flutsch A., Schroeder T., Grutter V.G., Patzke G.R. [HIV-1 protease inhibition potential of functionalized polyoxometalates]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2011, no.21, pp.1162-1166.
9. Liang J., Liu Y., Zhao J., Li X., Lu Y., Wu M., Liu C. [Waugh-Type NiMo Heteropolycompounds as More Effective Precursors of Hydrodesulfurization Catalyst]. *Catalysis Letters*, 2014, vol.144, pp.1735-1744.
10. Ni E., Uematsu S., Tsukada T., Sonoyama N. [Lithium intercalation into polyoxomolybdate $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ as the cathode material of lithium battery]. *Solid State Ionics*, 2016, vol.285, pp.83-90.
11. Flutsch A., Schroeder T., Grutter M.G., Patzke G.R. [HIV-1 protease inhibition potential of functionalized polyoxometalates]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2011, no.21, pp.1162-1166.
12. Maayan G., Neumann R. [Direct aerobic epoxidation of alkenes catalyzed by metal nanoparticles stabilized by the $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ polyoxometalate]. *Chem Commun.*, 2005, vol.36, pp.4595-4597.
13. Lizama L., Klimova T. [Highly active deep HDS catalysts prepared using Mo and W heteropolyacids supported on SBA-15]. *Appl. Catal. B*, 2008, vol.82, pp.139-150.
14. Marchand K., Legens C., Guillaume D., Raybaud P. [A rational comparison of the optimal promoter edge decoration of HDT NiMoS vs CoMoS catalysts]. *Oil and Gas Science and Technology*, 2009, vol.64, pp.719-730.
15. Shevchenko D.S., Bayanov V.A., Rakhimova O.V. *Primeneniye geteropolisoyedineniy v fotometricheskikh metodakh analiza* [Application of heteropoly compounds in photometric methods of analysis]. *Izvestiya SPbGETU LETI* [Bulletin of ETU LETI], 2016, no.8, pp.92-97.
16. Nagiev R.S., Vodiankina O.V., Mamontov G.V., Chernov E.B., Visser E.E. *Oksidnye predshestvenniki katalizatorov gidroochistki s bimodal'nyim raspredeleniem por, prigotovlennyye na osnove geteropolisoyedineniya sostava $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$* [Oxide precursors of hydrotreating catalysts with bimodal pore distribution, prepared on the basis of a heteropoly compound of the composition $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2017, no.12, pp.12-18.
17. Liu H., Yin C., Li H., Liu B., Li X., Chai Y., Li Y., Liu C. [Synthesis, characterization and hydrodesulfurization properties of nickel-copper-molybdenum catalysts for the production of ultra-low sulfur diesel]. *Fuel*, 2014, vol.129, pp.138-146.
18. Liu H., Liu C., Yin C., Chai Y., Li Y., Liu D., Liu B., Li X., Wang Y., Li X. [Preparation of highly active unsupported nickel-zinc-molybdenum catalysts for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2015, vol.174-175, pp.264-276.
19. Borowiecki T., Gac W., Denis A. [Effects of small MoO_3 additions on the properties of nickel catalysts for the steam reforming of hydrocarbons III. Reduction of Ni-Mo/ Al_2O_3 catalysts]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, vol.270, pp.27-36.
20. Eswaramoorthi I., Sundaramurthy V., Das N., Dalai A.K., Adjaye J. [Application of multi-walled carbon nanotubes as efficient support to NiMo hydrotreating catalyst]. *Appl. Catal. A*, 2008, vol.339, pp.187-195.

А. Г. Гасанов (д.х.н., проф. зав. лаб.)¹, Г. З. Гусейнов (д.х.н., проф.)²,
Ф. С. Гурбанова (докторант)¹, Л. Э. Абдуллаева (докторант)¹

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ТИОГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ К НЕПРЕДЕЛЬНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

¹ Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования Азербайджанской Республики, лаборатория «Циклоолефины»
Республика Азербайджан, AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: aqasanov@mail.ru

² Бакинский Государственный Университет, кафедра «Нефтехимия»
Республика Азербайджан, AZ 1148, г. Баку, ул. З. Халилова, 23

A. G. Gasanov¹, G. Z. Guseinov², F. S. Gurbanova¹, L. E. Abdullayeva¹

STUDYING THE REACTION OF ADDITION OF THIOGLYCOLIC ACID TO UNSATURATED COMPOUNDS

¹ Y. H. Mamedaliyev's Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education
30, Khojaly ave., AZ 1025, Baku, Republic of Azerbaijan; e-mail: aqasanov@mail.ru

² Baku State University
23, Z. Khalilov Str., AZ 1148, Baku, Republic of Azerbaijan

Реакции присоединения тиогликолевой кислоты к различным ненасыщенным соединениям играют важную роль в препаративной органической химии и являются важными стадиями в процессе промышленного синтеза целого ряда органических соединений. Представлены основные реакции присоединения тиогликолевой кислоты к непредельным соединениям с различной функциональностью. Показано влияние различных факторов на выход и селективность реакций, а также рассмотрены основные направления применения образующихся аддуктов.

Ключевые слова: ингибиторы коррозии; меркаптаны; меркаптоуксусная кислота; тиогликолевая кислота; тиол-еновые реакции.

Тиогликолевая кислота находит широкое применение в промышленности. Выделяя основные области применения тиогликолевой кислоты, следует отметить следующие ведущие направления:

а) тиогликолевая кислота является промежуточным продуктом в производстве тиометопрола (капутрила), биотина, тиоцинковой кислоты, дитиосукцината натрия и других фармацевтических препаратов, а также является промежуточным продуктом в синтезе цистеина, гормонального

The addition reactions of thioglycolic acid to various unsaturated compounds play an important role in preparative organic chemistry, and are important key processes in the industrial synthesis of a number of organic compounds. In the presented work, we studied the main reactions of the addition of thioglycolic acid to unsaturated compounds with different functionality. The influence of various factors on the yield and selectivity of reactions is shown, and the main directions of application of the resulting adducts are considered.

Key words: corrosion inhibitors; mercaptans; mercaptoacetic acid; thioglycolic acid; thiol-ene reactions.

средства и промышленного дезинфицирующего средства, а также является важным сырьем для синтеза серной кислоты.

б) тиогликолевая кислота используется в качестве антиоксиданта и стабилизатора в фармацевтических препаратах для повышения стабильности основного лекарственного средства и продления срока годности фармацевтических препаратов.

в) аммонийные и натриевые соли тиогликолевой кислоты используются в составах для заживки волос, кальциевые соли могут использоваться в составе средств для депиляции.

Дата поступления 19.07.24

г) тиогликолевая кислота используется для производства эпоксидной смолы, катализатора бисфенола А, а также в качестве основного сырья для синтеза прозрачного пластика ПВХ, органической сурьмы и органического термостабилизатора олова.

д) тиогликолевая кислота является чувствительным реагентом для определения железа, молибдена, алюминия, олова и др., а также ингибитором образования сульфидов меди и сульфидов железа в минералах при обогащении. В нефтехимической промышленности и железнодорожном хозяйстве применяется для очистки и удаления ржавчины с оборудования и рельсов. Ее можно использовать в качестве зародышеобразователя кристаллизации при переработке и формовании полипропилена, в качестве модификатора для покрытий и волокон, в качестве ускорителя покрытия, в качестве стабилизирующего сырья для поливинилхлорида и каучука, в качестве агента для химической завивки и в качестве фармацевтического препарата.

е) тиогликолевая кислота используется в качестве цветного проявителя для фотометрического определения молибдена, рения и железа, а также в качестве маскирующего агента.

ж) тиогликолевая кислота используется в качестве средства для обработки поверхности металлов. Добавление очень небольшого количества тиогликолевой кислоты может улучшить очищающий эффект средств для очистки металла и иммерсионных жидкостей, а также может замедлить коррозию обработанной металлической поверхности, поэтому ее часто используют в качестве ингибитора ржавчины при прецизионной механической обработке металлов.

з) тиогликолевая кислота используется в качестве малотоксичного или нетоксичного стабилизатора полиоксиэтилена. Тиогликолят октановой кислоты, метиловый эфир олова, октиловый эфир, 2-этилгексиловый эфир, метоксибутиловый эфир, этоксиэтиловый эфир и т. д. обладают низкой токсичностью и нетоксичностью.

и) тиогликолевая кислота используется как ингибитор коррозии при разведке нефти. При бурении скважин высокого давления при разведке нефти с целью защиты нефтяных и газовых пластов и уменьшения повреждения пластов требуются не содержащие бромидные твердофазные жидкости заканчивания. Концентрированные растворы солей обладают высокой коррозионной активностью, причем коррозионная активность возрастает с повышением температуры. Ингибитором коррозии, тормозящим коррозию соленой воды при высокой температуре, являются только серосодержащие соединения, а тиогликолят реа-

гирует с металлом при определенной температуре с образованием плотной защитной пленки FeS, играющей роль в ингибировании коррозии¹⁻⁵.

Учитывая высокое практическое назначение тиогликолевой кислоты, большое внимание уделяется ее химическим превращениям с целью синтеза новых серосодержащих производных и определению новых областей их применения. Одним из таких направлений является взаимодействие этой кислоты с непредельными соединениями.

Следует отметить, что эти исследования берут свое начало еще с середины прошлого столетия и продолжаются по сегодняшний день. В этой работе мы постарались обобщить исследования в этой области нефтехимического синтеза. Так, в одной из ранних работ⁶ было изучено присоединение тиогликолевой кислоты к стиролу и изобутилену и исследован пероксидный эффект в этих реакциях.

В работе⁷ исследованы реакции присоединения тиогликолевой кислоты к некоторым мононенасыщенным соединениям с длинной цепью, в частности олеиновой кислоте, метилолеинату, метилтрицинолеату и 10-ундеценовой кислоте.

В работе⁸ исследованы реакции присоединения тиогликолевой кислоты, тиофенола и изопентантиола к некоторым простым олефинам, таким как терпинолен, силвестрен, стильбен и дифенилбутadiен.

Реакция аддуктообразования тиогликолевой кислоты с резиноподобными полимерами была изучена в патенте⁹.

В работе¹⁰ исследована реакция присоединения тиогликолевой кислоты к различным ненасыщенным соединениям. Показано, что продукты реакции получали с высоким выходом.

Исследована реакция меркаптоуксусной кислоты с метиллинолеатом и линолевой кислотой¹¹. Реакция протекала с низкими и нестабильными скоростями, с катализаторами, такими как пероксиды, и без них, при различных температурах, но ее можно было ускорить, используя большой избыток меркаптоуксусной кислоты. Добавление 1 моля меркаптоуксусной кислоты к 1 молю метиллинолеата привело к получению продукта, содержащего около 40% моноаддукта. Озонолиз очищенного моноаддукта дает примерно эквимольные количества капроновой и азелаиновой кислот, что указывает на то, что присоединение происходит примерно в равной степени по 9,10- и 12,13-этиленовым связям. Получены дикарбоновая кислота и диметиловый эфир моноаддукта, трикарбоновая кислота и триметиловый эфир диаддукта линолевой кислоты и меркаптоуксусной кислоты, определены инфракрасные спектры и некоторые физико-химические характеристики

этих продуктов. Были получены инфракрасные спектры продуктов реакции и сопоставлены с образующими их функциональными группами. Полосы около 7.8 и 8.8 мкм, обычно наблюдаемые в длинноцепочечных кислотах и сложных эфирах и приписываемые колебаниям СО, усиливаются в серосодержащих продуктах реакции, что предполагает характерное поглощение связи С–S почти на одинаковых длинах волн. Образование аддуктов сопровождалось высокой степенью изомеризации непрореагировавших этиленовых связей из *цис*-в *транс*-форму как в моноаддукте, так и в непрореагировавшем метиллинолеате. Выделенный метиллинолеат содержал около 12% диеновой конъюгации, но каталитические количества меркаптоуксусной кислоты не были эффективны для индукции конъюгации.

В работе ¹² исследовано присоединение тиогликолевой кислоты к α -алкенам, в частности ряда С₈–С₁₁, а в работе ¹³ исследовано присоединение тиогликолевой кислоты и других меркаптановых соединений к триметилвинилсилану в присутствии каталитического количества пероксидов с образованием двух возможных изомеров. Это присоединение также было проведено в условиях основного катализа, приводящее к образованию единственного продукта β -присоединения.

Изучено свободнорадикальное присоединение меркаптоуксусной кислоты к замещенным фенилциклогексенам ¹⁴. Ход реакции контролировали иодометрическим титрованием тиогликолевой кислоты, не вступившей в реакцию. Процесс проводили при мольных соотношениях 1:1, 2:1 и 3:1. Выявлена роль природы фенильного заместителя в циклогексеновом кольце на скорость реакции.

На рубеже двух столетий проводились интенсивные исследования в области изучения реакции взаимодействия меркаптоуксусной кислоты с функционально-замещенными ненасыщенными соединениями. Так, в работе ¹⁵ были получены эфиры тиогликолевой кислоты с 1,2- или 1,3-диолами и на основе указанных эфиров и замещенных ацетиленов мольном соотношении 1:1 были синтезированы 12- и 13-членные серосодержащие лактоны с выходами до 48%. Механизм этой гомолитической реакции, инициируемой системой трипропилборан/кислород, включает образование тиольных радикалов и их присоединение к тройной связи алкинов.

Сообщается ¹⁶ о реакции 2-стирил-2(1Н)-хиноксалинона с тиофенолом и тиогликолевой кислотой, приводящей к образованию 3- α -[β -(фенил)- β -(пленилтио)]этил-2(1Н)-хиноксалинона и 3- α -[β -фенил)- β -(гидроксикарбонилметилтио)]-этил-2(1Н)-хиноксалинона соответственно. Показано, что 2-бромметил-2(1Н)-хиноксалинон реагирует с тиогликолевой кислотой с образованием S-[2(1Н)-оксохиноксалин-3-ил-метил]-меркаптоуксусной кислоты, которая при циклизации с уксусным ангидридом/пиридином дает 1,2,5,6-тетрагидро[1,4]тиазино[4,3- α]хиноксалин-1,6-дион). Указанные гетероциклические соединения являются синтонами для получения новых гетероциклических каркасов, находящихся применение в фармацевтической практике.

2-Меркаптометил-1,3,4-оксадиазолин-5-он был синтезирован синтезировали из гидразида тиогликолевой кислоты и этилхлорформиата в работе ¹⁷. Изучены реакции этого аддукта с ароматическими аминами, аминопроизводными, гидразингидратом, гидроксиламином и формамидом. Кроме того, было исследовано присоединение этого полученного соединения к α,β -ненасыщенным соединениям: халконам, малеиновому ангидриду, хинонам и акрилонитрилу.

В работе ¹⁸ исследовано асимметрическое присоединение тиогликолевой кислоты к нитроолефинам, катализируемое цинхоновым алкалоидом. Отмечается, что энантиомерный выход аддукта составил 58%.

7Н-тиазоло-[3,2- α]-пиридины были синтезированы в работе ¹⁹ реакцией присоединения тиогликолевой кислоты к α,β -ненасыщенным нитрилам и были испытаны в качестве потенциальных антимикробных препаратов.

Одной из исследованных в этот период реакций присоединения тиогликолевой кислоты является реакция Фиссельмана, представляющая собой синтез производных тиофена из сложных эфиров α,β -ацетиленовой кислоты и тиогликолевой кислотой и ее производных в присутствии основания ²⁰. Реакция была разработана Гансом Фиссельманом в 1950-х годах и протекает по схеме 1. Механизм этой реакции представлен на схеме 2.

Автор отмечает, что в этой реакции в качестве основного компонента могут быть использованы и другие реагенты, а также эфиры тиогликолевой кислоты (схема 3).

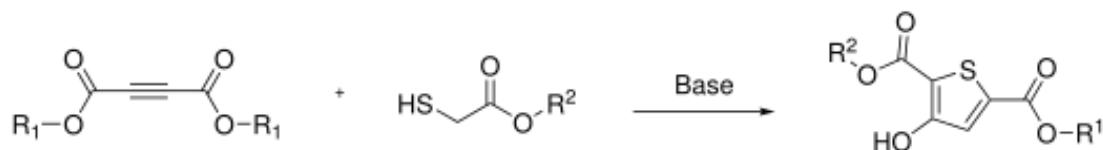


Схема 1

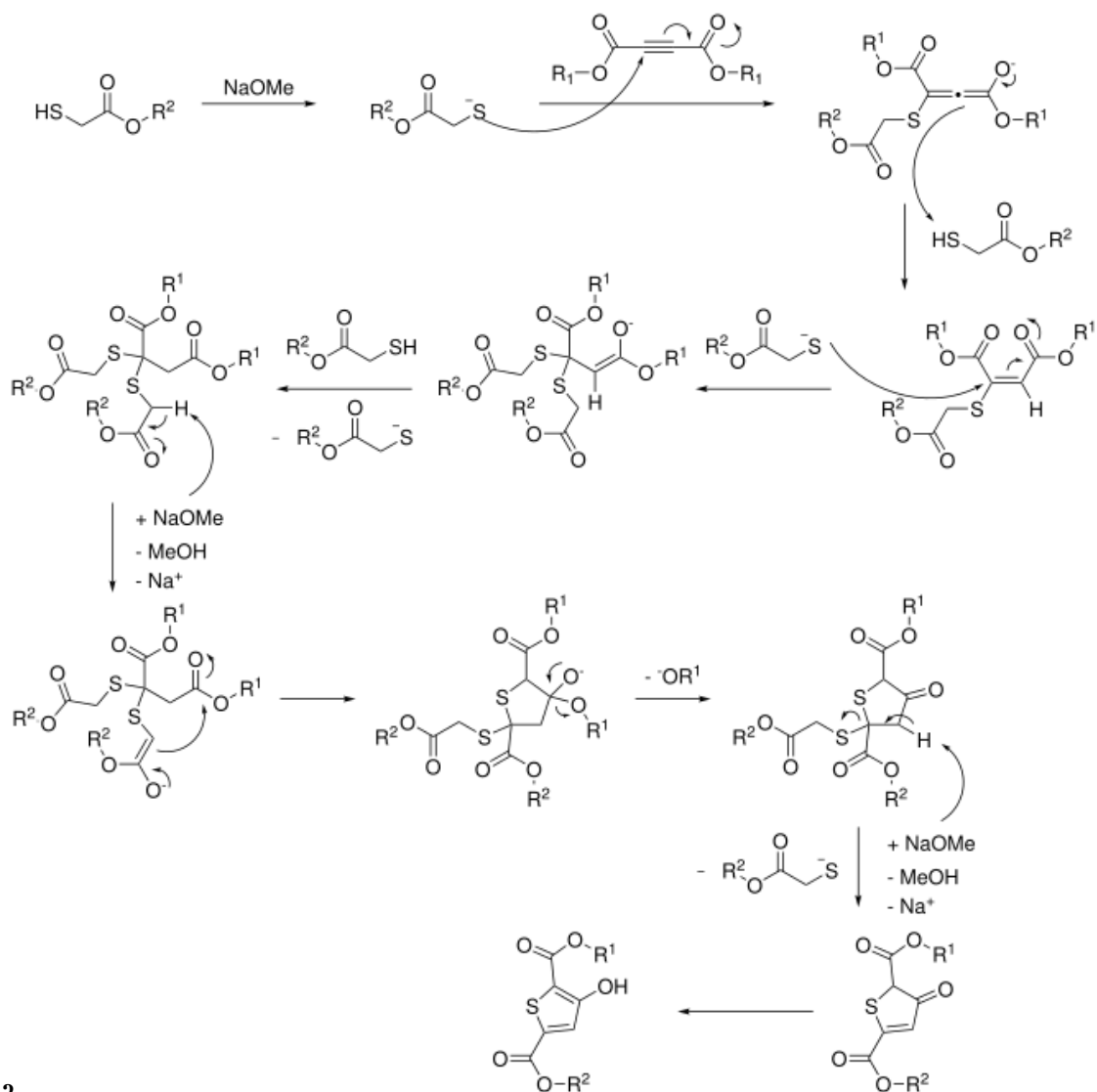


Схема 2

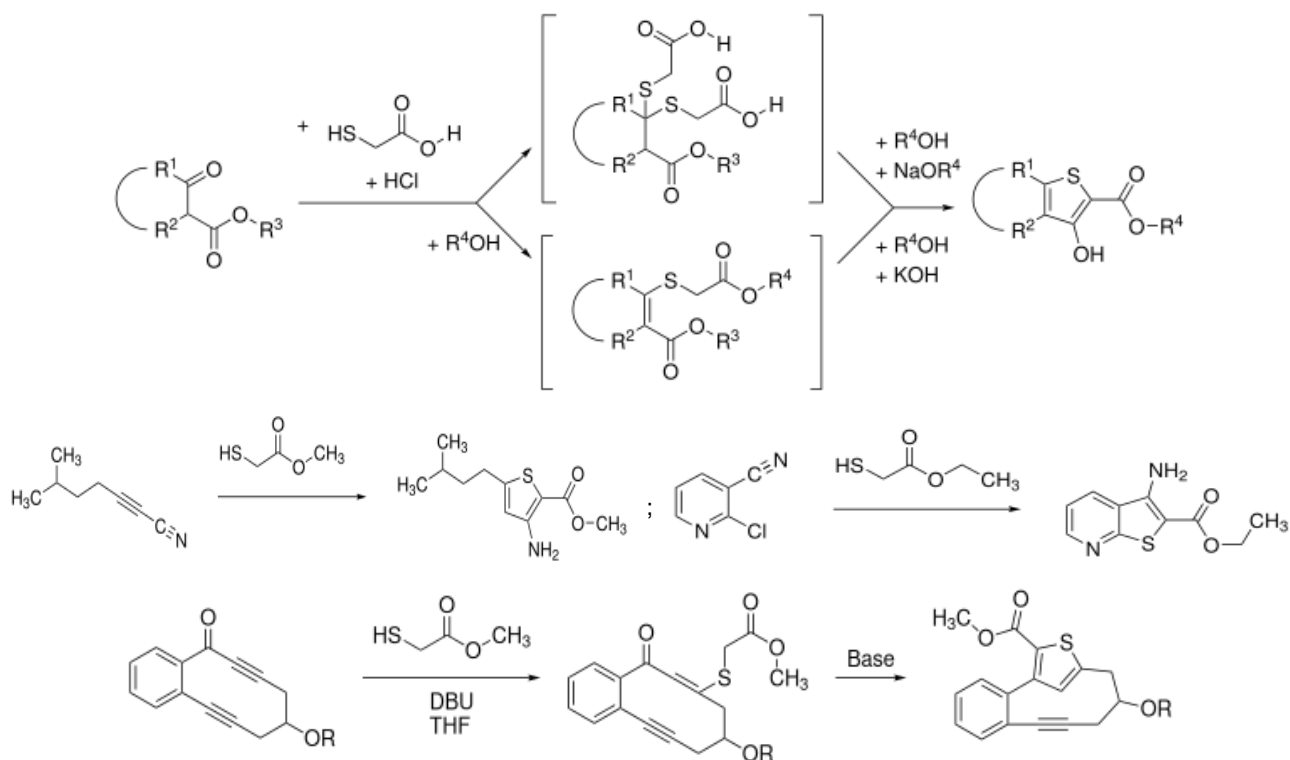


Схема 3

В новом столетии были проведены широкие исследования в области изучения реакции присоединения тиогликолевой кислоты к непредельным соединениям. Так, в работе ²¹ сообщается о беспрецедентном сопряженном присоединении енолизируемых кетонов и незащищенной меркаптоуксусной кислоты к обедненным электронами алкенам с использованием оксида графена в качестве катализатора фазового переноса. Предусмотренный метод является универсальным и применим к структурно различным акцепторам Михаэля, таким как α,β -ненасыщенный альдегид/кетон/кислота/эфир/амид/нитрил и β -нитроалкен, с получением соответствующих аддуктов. Региоселективность продукта, простота эксплуатации, условия реакции при окружающей среде, отличный выход продуктов (до 92%) и возможность повторного использования катализатора до пяти раз без каких-либо существенных изменений в морфологии, а также каталитическая эффективность являются отличительными особенностями предусмотренного метода (схема 4).

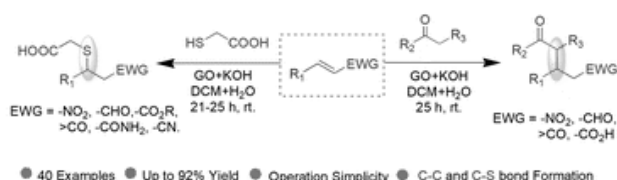


Схема 4

В работе ²² химию тиол-инового клика использовали для модификации монослоев с алкиновыми концевыми группами на безоксидных поверхностях Si (111), и результаты сравнивали с аналогичными реакциями химии тиол-енового клика. Широкий спектр тиолов, таких как 9-флуоренилметоксикарбонилцистеин, тетраацетат тиро- β -D-глюкозы, тиоуксусная кислота, тиоглицерин, тиогликолевая кислота и 1H,1H,2H,2H-перфтордекантиол был иммобилизован с использованием этих реакций в фотохимических условиях, и все модифицированные поверхности были охарактеризованы с помощью статических измерений угла контакта с водой, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (включая ее моделирование с помощью расчетов функционала плотности) и спектроскопии отражения инфракрасного поглощения. Эти процессы позволяют последовательно и высокоэффективно прикрепить два разных тиола к монослою с концевыми алкиновыми группами.

Приведен первый пример оперативно простого прямого введения звеньев глицина/меркаптоуксусной кислоты в обедненные электронами алкены ²³. В этом методе катализируемое кислотой Льюиса присоединение по Михаэлю активи-

рованного глицина или меркаптоуксусной кислоты, к различным обедненным электронами алкенам в системе растворителей вода/1,4-диоксан (1:2, по объему) диастереоселективно приводит к соответствующим функционально богатым α -аминокислотам или α -меркаптокислотам, соответственно, с высокими выходами при температуре окружающей среды.

Взаимодействием бензальацетона с тиогликолевой кислотой и ее алкиловыми эфирами синтезированы и охарактеризованы новые представители β -кетосульфидов, структура которых доказана методами ЯМР ¹H и ¹³C ²⁴. Гравиметрическим методом изучено влияние синтезированных соединений на скорость коррозии Ст-3 в различных агрессивных средах. Установлено, что исследованные соединения ингибируют процесс коррозии как в однофазных кислых (0.1 н. HCl и 0.1 н. H₂SO₄), так и в двухфазных (электролит–углеводород) средах. В последнем случае они более эффективны – скорость коррозии Ст-3 снижается с 2.1 до 0.06–0.35 г/м² ч, при этом степень защиты от коррозии составляет 83.3–97.1 %. Исследованные соединения проявляют больший защитный эффект в растворе соляной кислоты (97.1–92.45 %), чем в серной кислоте (76.9–87.1 %). Среди испытываемых соединений наибольшую ингибирующую эффективность в обеих средах показал β -кетосульфид, полученный на основе меркаптоуксусной кислоты.

Отмечается ²⁵, что стереорегулярные органосилоксаны являются уникальным классом кремнийорганических соединений. Эти соединения синтезируются из полиэдрических металлосилоксанов и не могут быть получены классическими реакциями кремнийорганической химии. Показана возможность модификации алл-*цис*-тетравинилтетраакис(триметилсилокси)циклотетрасилоксана и *цис*-тетравинилтетраакис(диметилвинилсилокси)-циклотетрасилоксана различными полярными фрагментами реакцией гидротииолирования в присутствии тиогликолевой кислоты (схема 5).

Широкие исследования в области применения и изучения свойств тиогликолевой кислоты были проведены в работе ²⁶.

В работе ²⁷ рассмотрен синтез тиазолидиндиона, содержащего индольное кольцо и исследованы некоторые его реакции с различными соединениями, в том числе и с тиогликолевой кислотой. Так, 3-(4-фторфенил)-2-(1H-индол-3-ил)тиазолидин-4-он получали из (*E*)-N-(4-фторфенил)-1-(1H-индол-3-ил)метанимина с тиогликолевой кислотой в хлороформе, а затем кипятили с обратным холодильником в течение 18 ч при перемешивании (схема 6). Продукт осаждали и перекристаллизовывали с добавлением этанола, выход 70%, температура плавления 229–231°C.

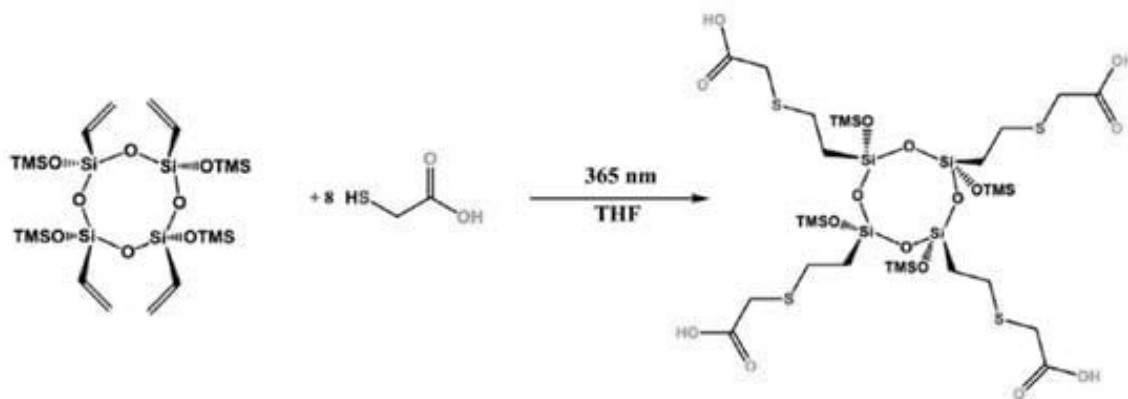


Схема 5

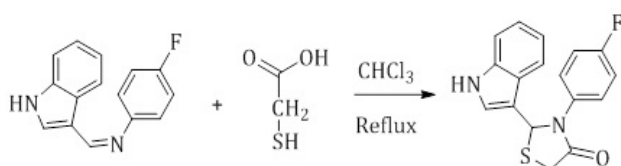


Схема 6

Аналогично был получен 3-(4-(диметилами-но)фенил)-2-(1H-индол-3-ил)тиазолидин-4-он из (*E*)-4-(((1H-индол-3-ил)метил)амино)-*N,N*-диметиланилина с тиогликолевой кислотой в хло-роформе (схема 7). Продукт затем кипятили с об-ратным холодильником в течение 18 ч при пере-мешивании, осаждали и перекристаллизовывали с добавлением этанола, выход 75%, температура плавления 230–232 °С.

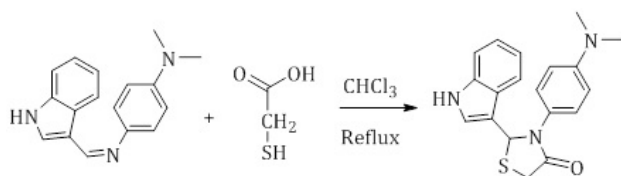


Схема 7

Механизм получения тиазолидиндионов включает реакцию синтезированных ранее Шиф-фовых оснований с тиогликолевой кислотой по схеме 8.

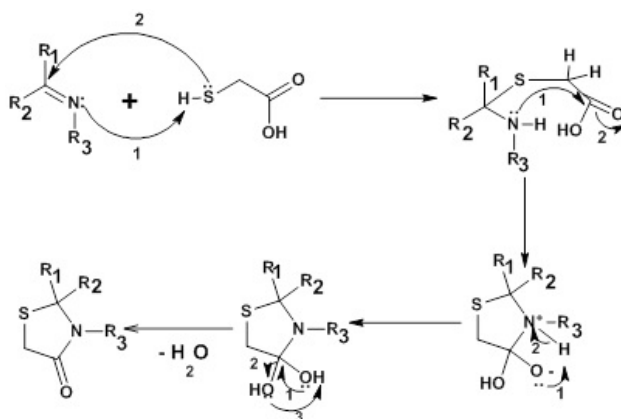


Схема 8

Присоединение эфиров меркаптоуксусной кислоты к нитрилам акриловой, метакриловой и кротоновой кислот легко протекает в присутствии триэтиламина в качестве катализатора с образова-нием соответствующих 2-цианоалкилалкоксикар-бонилметилсульфидов ²⁸.

Присоединение тиогликолевой кислоты к реакционноспособным α,β -ненасыщенным карбо-нильным соединениям, таким как акролеин или кротоноальдегид в дейтерированном ацетоне- d_6 , приводит к образованию метастабильных (*E*)- и (*Z*)-1-алкенолов, которые медленно таутомеризу-ются при температуре окружающей среды ²⁹. 1,4-Присоединение тиоуксусной кислоты и крото-нальдегида к (*Z*)-3-(ацетилсульфанил)-1-про-пен-1-олу обратимо с $K_p = 5.5 \pm 0.5$ л/моль. Пред-полагается, что согласованный циклический ре-жим 1,4-присоединения объясняет предпочти-тельную (*Z*)-стереоселективность в непротонных растворителях с более низкой полярностью.

Разработан удобный и простой метод синтеза бис(карбоксиметил)тиоацеталей и -тиокеталей на основе соответствующих меркаптокарбоновых кислот и карбонильных соединений ³⁰. Получен-ные соединения изучены как потенциальные се-росодержащие лиганды для получения смешан-ных солей (комплексов) с Co(II) и Zn(II).

Показано ³¹, что полиэтилены, функционали-зированные на концах цепи (Cef-PE) синтезиру-ются тиол-еновым присоединением полиэтилена с виниловыми концевыми группами (v-PE), в час-тности с 1,2-этандитиолом, фурфурилмеркапта-ном, цистеамином, гидрохлоридом цистеамина, тиогликолятом натрия, гидрохлоридом *L*-цистеи-на, 2-меркаптоэтансульфонатом натрия, меркап-тоэтанолом и тиогликолевой кислотой соответ-ственно. Конверсии всех реакций достигают 95–100 %. Все Cef-PE характеризуются методами ЯМР, ГПХ, ДСК, ИК-Фурье и ТГА. В экспери-ментах установлено, что щелочные меркаптаны и растворители неблагоприятно влияют на реакции тиол-енового клика.

В работе ³² из *o*-фенилендиамин с пиридин-2-альдегидом синтезировано новое гетероциклическое основание Шиффа, которое под действием меркаптоуксусной кислоты превращалось в таизолидинон. Синтез халкона осуществляют путем превращения гетероциклического таизолидинона обработанным бензальдегидом по реакции конденсации Кляйзена-Шмидта. Соединения синтеза были охарактеризованы методами СНН, УФ, ИК-Фурье, ¹Н и ¹³С ЯМР. Также представлены данные биологического скрининга синтезированных соединений.

В работе ³³ синтезированы новые производные бис-халконов конденсацией 1,4-диацетилбензола с различными альдегидами в основных средах. Реакция полученных халконпроизводных с тиогликолевой кислотой привела к промежуточным соединениям, при взаимодействии которых с этилцианоацетатом в присутствии ацетата аммония образуются соответствующие производные цианопиридина. Все продукты охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, ¹Н, ¹³С ЯМР и элементного анализа. Новые соединения прошли проверку на антибактериальную активность.

Ряд новых производных 2-(3-оксо-1,3-дирилпропилтио)уксусной кислоты был получен катализируемым основаниями присоединением тиогликолевой кислоты к халконам (схема 9) ³⁴. Антибактериальную активность синтезированных соединений исследовали против патогенных для человека микроорганизмов с использованием дисково-диффузионного метода. Для активных соединений также были определены минимальные ингибирующие концентрации (МИК).

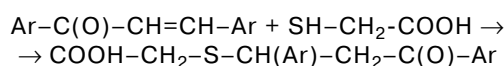


Схема 9

В работе ³⁵ халконы синтезированы реакцией (N-фенилацетамида или N-(4-хлорфенил)ацетамида) с бензальдегидом и его ароматическими заместителями с использованием этанола в качестве растворителя и в присутствии КОН в качестве основного основания. Средний. Шиффовы основания были синтезированы реакцией халконов с 4-хлоранилином с использованием капель ледяной уксусной кислоты и в присутствии этанола в качестве растворителя. Соединения таизолидин-4-она были синтезированы реакцией оснований Шиффа, полученных на второй стадии, с тиогликолевой кислотой с использованием нагревания и безводного ZnCl₂ в качестве катализатора и ис-

пользования 10% бикарбоната натрия для нейтрализации реакции. Синтетические соединения диагностировали спектральными методами (УФ, FTIR, ¹Н и ¹³С ЯМР) в дополнение к определению уровней плавления и чистоты полученных соединений и мониторингу протекания реакций с помощью тонкослойной хроматографии ТСХ. Некоторые из полученных соединений показали высокую ингибирующую эффективность в отношении бактерий *Pseudomonas aeruginosa* и *Staphylococcus aureus*.

Изучено присоединение тиогликолевой кислоты к производным халкона с помощью третичного буюксида калия *трет*-С₄Н₉ОК в условиях без растворителей ³⁶. Авторы отмечают, что эта реакция протекает по типу Михаэля.

Таким образом, присоединение тиогликолевой кислоты является частным случаем тиол-еновых реакций, которые можно отнести к клик-реакциям, учитывая высокий выход, стереоселективность, высокую скорость и термодинамическую движущую силу. В результате реакции происходит антимарковниковское присоединение тиолового фрагмента к алкену. Учитывая стереоселективность, высокую скорость и выходы, эта синтетически полезная реакция может лежать в основе будущих применений в материаловедении и биомедицинских науках.

Присоединение тиогликолевой кислотой к алкенам, также как и присоединение других тиолсодержащих соединений, протекает по двум механизмам:

1) свободнорадикальное присоединение, инициируемое светом, теплом или радикальными инициаторами, образующими тиольные радикалы.

2) присоединение по Михаэлю, катализируемое либо основанием, либо нуклеофилом, в результате чего образуется продукт антимарковниковского присоединения, аналогичный продукту присоединения тиол-енового радикала

В наших исследованиях осуществлено присоединение эфиров тиогликолевой кислоты к дициклопентадиену в присутствии третичного аммиака. Показано, что при мольном соотношении реагирующих компонентов 1:1 присоединение тиогликолевой кислоты происходит по месту разрыва двойной связи шестичленного кольца. В результате реакции образуется сульфидное соединение, содержащее трициклический фрагмент. Подобные соединения обладают широким спектром практического применения и являются весьма интересными с точки зрения химической науки.

Литература

1. Gasanov A.G., Huseynov G.Z., Qurbanova F.S., Aliyeva L.I. Current state of research in the field of synthesis and rational application of thioglycolic acid esters // *PPOR*.– 2023.– V. 24, №1.– Pp.42-51.
2. Saeed M., Hameed N., Madan V., Mansoor S. Preparation and mechanisms studies of thioglycolic acid // *Pakistan J. Sci. Ind. Res.*– 1992.– V.35.– Pp.131-133.
3. Гусейнов Г.З., Гасанов А.Г., Гурбанова Ф.С. Изучение реакции взаимодействия меркаптанов с непредельными соединениями // *Известия Тульского Государственного Университета. Серия Естественные науки*.– 2023.– №3.– С.29-41.
4. Гусейнов Г.З., Гасанов А.Г., Гурбанова Ф.С. Области применения реакции взаимодействия тиолов с алкенами // *Вестник Башкирского Государственного Педагогического Университета*.– 2023.– №3.– С.67-72.
5. Гусейнов Г.З., Гурбанова Ф.С., Алиева С.Т., Мамедова И.М. Применение реакции меркаптанов с непредельными соединениями в органическом синтезе // *Вестник Башкирского Государственного Педагогического Университета*.– 2023.– №3.– С.73-80.
6. Kharash M.S., Read A.T., Mayo F.R. The peroxide effect in the addition of reagents to unsaturated compounds. XVI. The addition of thioglycolic acid to styrene and isobutylene // *Journal of the Society of Chemical Industry*.– 1938.– V.57, №32.– Pp.752-754.
7. Koenig N.H., Swern D. Organic Sulfur Derivatives. I. Addition of Mercaptoacetic Acid to Long-chain Monounsaturated Compounds // *J. Amer. Chem. Soc.*– 1957.– V.79.– №2.– Pp.362-365.
8. Cunneen J.I. The Addition of Thiocompounds to Olefins. I. Reactions of Thioglycolic Acid, Thiophenol, and Isopentanethiol // *Rubber Chemistry and Technology*.– 1946.– V.21, №1.– Pp.41-47.
9. Patent USA №2589151A. Thioglycolic acid adducts of rubber-like polymers and process of preparing same / Serniuk G. // *Опубл.* 12.09.1948.
10. Brown R., Jones W.E., Pinder A.R. The addition of thiolacetic acid to unsaturated compounds // *Journal of the Chemical Society*.– 1951.– №1.– Pp.2123-2125.
11. Fore S.P., O-Connor R.T., Goldblatt L.A. The reaction of mercaptoacetic acid with methyl linoleate and linoleic acid // *Journal of the American Oil Chemist Society*.– 1958.– V.35.– Pp.225-230.
12. Smith B., Hemestam S. Addition of thioglycolic acid to alpha-alkenes // *Acta Chemica Scandinavica*.– 1954.– №7.– Pp.1111-1119.
13. Wetterlin K. The addition of some mercapto compounds to α,β -unsaturated silanes // *Acta Chemica Scandinavica*.– 1964.– №18.– Pp.899-903.
14. Core R.S. Free Radical Addition Of Mercaptoacetic Acid To Substituted Phenylcyclohexenes.– 1967.– 76 p.
15. Demchuk D.V., Lazareva M.I., Lindeman S., Khrustalyov V.N. Synthesis of 12- and 13-Membered Sulfur-Containing Lactones by Homolytic Macrocyclization of Mercaptoacetic Esters with Alkynes // *Synthesis*.– 1995.– V.3.– Pp.307-311.
16. Mahgoub S.A. Studies on synthesis and heterocyclisation reactions of Michael products and formation of new 1,4-thiazine quinoxaline derivatives // *Archives of Pharmacol Research*.– 1990.– V.13.– Pp.319-324.

References

1. Gasanov A.G., Huseynov G.Z., Qurbanova F.S., Aliyeva L.I. [Current state of research in the field of synthesis and rational application of thioglycolic acid esters]. *PPOR*, 2023, vol.24, no 1, pp.42-51.
2. Saeed M., Hameed N., Madan V., Mansoor S. [Preparation and mechanisms studies of thioglycolic acid]. *Pakistan J. Sci. Ind. Res.*, 1992, vol.35, pp.131-133.
3. Guseynov G.Z., Gasanov A.G., Gurbanova F.S. *Izucheniye reaktsii vzaimodeystviya merkaptanov s nepredel'nyimi soyedineniyami* [Study of the reaction of interaction of mercaptans with unsaturated compounds]. *Izvestiya Tul'skogo Gosudarstvennogo Universiteta. Seriya Yestestvennyye nauki* [Bulletin of Tula State University. Series Natural Sciences], 2023, no.3, pp.29-41.
4. Guseynov G.Z., Gasanov A.G., Gurbanova F.S. *Oblasti primeneniya reaktsii vzaimodeystviya tiolov s alkenami* [Application areas of the reaction of interaction of thiols with alkenes]. *Vestnik Bashkirskogo Gosudarstvennogo Pedagogicheskogo Universiteta* [Bulletin of Bashkir State Pedagogical University], 2023, no.3, pp.67-72.
5. Guseynov G.Z., Gurbanova F.S., Aliyeva S.T., Mammadova I.M. *Primeneniye reaktsii merkaptanov s nepredel'nyimi soyedineniyami v organicheskom sinteze* [Application of the reaction of mercaptans with unsaturated compounds in organic synthesis]. *Vestnik Bashkirskogo Gosudarstvennogo Pedagogicheskogo Universiteta* [Bulletin of Bashkir State Pedagogical University], 2023, no.3, pp.73-80.
6. Kharash M.S., Read A.T., Mayo F.R. [The peroxide effect in the addition of reagents to unsaturated compounds. XVI. The addition of thioglycolic acid to styrene and isobutylene]. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 1938, vol.57, no.32, pp.752-754.
7. Koenig N.H., Swern D. [Organic Sulfur Derivatives. I. Addition of Mercaptoacetic Acid to Long-chain Monounsaturated Compounds]. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, vol.79, no.2, pp.362-365.
8. Cunneen J.I. [The Addition of Thiocompounds to Olefins. I. Reactions of Thioglycolic Acid, Thiophenol, and Isopentanethiol]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1946, vol.21, no.1, pp.41-47.
9. Serniuk G. [Thioglycolic acid adducts of rubber-like polymers and process of preparing same]. Patent USA no.2589151A, 1948.
10. Brown R., Jones W.E., Pinder A.R. [The addition of thiolacetic acid to unsaturated compounds]. *Journal of the Chemical Society*, 1951, no.1, pp.2123-2125.
11. Fore S.P., O-Connor R.T., Goldblatt L.A. [The reaction of mercaptoacetic acid with methyl linoleate and linoleic acid]. *Journal of the American Oil Chemist Society*, 1958, vol.35, pp.225-230.
12. Smith B., Hemestam S. [Addition of thioglycolic acid to alpha-alkenes]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1954, no.7, pp.1111-1119.
13. Wetterlin K. [The addition of some mercapto compounds to α,β -unsaturated silanes]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1964, no.18, pp.899-903.
14. Core R.S.K. [Free Radical Addition Of Mercaptoacetic Acid To Substituted Phenylcyclohexenes]. 1967, 76 p.
15. Demchuk D.V., Lazareva M.I., Lindeman S., Khrustalyov V.N. [Synthesis of 12- and 13-Membered Sulfur-Containing Lactones by Homolytic Macrocyclization of Mercaptoacetic Esters with Alkynes]. *Synthesis*, 1995, vol.3, pp.307-311.

17. Hamad M.M., Said S.A., El-Ekyabi Y.M. Synthesis and reactions of 2-mercaptomethyl-1,3,4-oxadiazolin-5-one // *Chemical Monthly*.– 1996.– V.127.– Pp.549-555.
18. Kobayashi N., Iwai K. Asymmetric addition of thioglycolic acid to nitro olefins catalyzed by cinchona alkaloids // *J. Org. Chem.*– 1981.– V.46, №9.– Pp.1823-1828.
19. Elfattah A., Harb A. Cinnamitriles in Heterocycles Synthesis – Reaction of α,β -unsaturated nitriles with thioglycolic acid // *Arch. Pharm. Res.*– 1991.– V.14, №3.– Pp.199-203.
20. Donoso R., Urries J., Lissavetzky J. Synthesis of [b]-condensed alkyl 3-hydroxythiophene-2-carboxylates // *Synthesis*.– 1992.– №6.– Pp.526-528.
21. Shukla P., Singh M., Rai V.K., Ankita R. Regioselective installation of enolizable ketones and unprotected mercaptoacetic acid into olefins using GO as a phase transfer catalyst // *New Journal of Chemistry*.– 2022.– V.46, №7.– Pp.3297-3304.
22. Bhairamadgi N., Gangarapu S., Campos M.A., Paulusse I.M., Rijn J.M. Efficient functionalization of oxide-free silicon(111) surfaces: thiol-yne versus thiol-ene click chemistry // *Langmuir*.– 2013.– V.29, №14.– Pp.4535-4542.
23. Yadav L.D., Rai A. Direct introduction of glycine/mercaptoacetic acid units into electron-poor alkenes: a novel route to functionally rich α -amino/ α -mercapto acids // *Tetrahedron Letters*.– 2008.– V.49, №40.– Pp.5751-5754.
24. Kyazimov V.M., Guseynov G.Z., Madji N.S., Mirzoyeva M.A., Nabiyeu O.G. Synthesis of ketosulfides based on benzalacetone and research into their inhibitory properties // *Chemical Problems*.– 2023.– №2.– Pp.161-167.
25. Krizhanovskiy I., Temnikov M., Kononevich Y., Anisimov A., Drozdov F. The Use of the Thiol-Ene Addition Click Reaction in the Chemistry of Organosilicon Compounds: An Alternative or a Supplement to the Classical Hydrosilylation? // *Polymers*.– 2022.– V.14, №15.– Pp.3079-3085.
26. Huseynov G.Z. Synthesis and properties of mercaptoacetic acid derivatives // *PPOR*.– 2022.– V.23, №2.– Pp.233-240.
27. Kadhim Zaid A. Synthesis, Characterization, and Computational Study of Novel Thiazolidinone Derivatives Containing the Indole // *Journal of Medicinal and Chemical Sciences*.– 2023.– V.6, №2.– Pp.346-354.
28. Guseynov G.Z., Mirzoyeva M.A., Aliyev P.A. Cyanalkylation of mercaptoacetic acid esters // *Azerbaijan Chemical Journal*.– 2021.– №4.– Pp.30-36.
29. Germann L., Turockin A. Reversible Generation of Metastable Enols in the 1,4-Addition of Thioacetic Acid to α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds // *J. Org. Chem.*– 2012.– V.77, №24.– Pp.113435-11348.
30. Давидович Ю.А., Козлов С.В. Реакция меркаптокарбоновых кислот с карбонильными соединениями // *Фармацевтически-химический журнал*.– 2021.– Т.55, №5.– С.506-511.
31. Ying L., Zhang Y., Qian L., Zheng Sh., Youhang H. Synthesis of Novel Chain-End-Functionalized Polyethylenes via Thiol-ene Click Chemistry // *Macromolecular Chemistry and Physics*.– 2015.– V.216, №5.– Pp.569-581.
16. Mahgoub S.A. [Studies on synthesis and heterocyclisation reactions of Michael products and formation of new 1,4-thiazine quinoxaline derivatives]. *Archives of Pharmacal Research*, 1990, vol.13, pp.319-324.
17. Hamad M.M., Said S.A., El-Ekyabi Y.M. [Synthesis and reactions of 2-mercaptomethyl-1,3,4-oxadiazolin-5-one]. *Chemical Monthly*, 1996, vol.127, pp.549-555.
18. Kobayashi N., Iwai K. [Asymmetric addition of thioglycolic acid to nitro olefins catalyzed by cinchona alkaloids]. *J. Org. Chem.*, 1981, vol.46, no.9, pp.1823-1828.
19. Elfattah A., Harb A. [Cinnamitriles in Heterocycles Synthesis – Reaction of α,β -unsaturated nitriles with thioglycolic acid]. *Arch. Pharm. Res.*, 1991, vol.14, no.3, pp.199-203.
20. Donoso R., Urries J., Lissavetzky J. [Synthesis of [b]-condensed alkyl 3-hydroxythiophene-2-carboxylates]. *Synthesis*, 1992, no.6, pp.526-528.
21. Shukla P., Singh M., Rai V.K., Ankita R. [Regioselective installation of enolizable ketones and unprotected mercaptoacetic acid into olefins using GO as a phase transfer catalyst]. *New Journal of Chemistry*, 2022, vol.46, no.7, pp.3297-3304.
22. Bhairamadgi N., Gangarapu S., Campos M.A., Paulusse I.M., Rijn J.M. [Efficient functionalization of oxide-free silicon(111) surfaces: thiol-yne versus thiol-ene click chemistry]. *Langmuir*, 2013, vol.29, no.14, pp.4535-4542.
23. Yadav L.D., Rai A. [Direct introduction of glycine/mercaptoacetic acid units into electron-poor alkenes: a novel route to functionally rich α -amino/ α -mercapto acids]. *Tetrahedron Letters*, 2008, vol.49, no.40, pp.5751-5754.
24. Kyazimov V.M., Guseynov G.Z., Madji N.S., Mirzoyeva M.A., Nabiyeu O.G. [Synthesis of ketosulfides based on benzalacetone and research into their inhibitory properties]. *Chemical Problems*, 2023, no.2, pp.161-167.
25. Krizhanovskiy I., Temnikov M., Kononevich Y., Anisimov A., Drozdov F. [The Use of the Thiol-Ene Addition Click Reaction in the Chemistry of Organosilicon Compounds: An Alternative or a Supplement to the Classical Hydrosilylation?]. *Polymers*, 2022, vol.14, no.15, pp.3079-3085.
26. Huseynov G.Z. [Synthesis and properties of mercaptoacetic acid derivatives]. *PPOR*, 2022, vol.23, no.2, pp.233-240.
27. Kadhim Zaid A. [Synthesis, Characterization, and Computational Study of Novel Thiazolidinone Derivatives Containing the Indole]. *Journal of Medicinal and Chemical Sciences*, 2023, vol.6, no.2, pp.346-354.
28. Guseynov G.Z., Mirzoyeva M.A., Aliyev P.A. [Cyanalkylation of mercaptoacetic acid esters]. *Azerbaijan Chemical Journal*, 2021, no.4, pp.30-36.
29. Germann L., Turockin A. [Reversible Generation of Metastable Enols in the 1,4-Addition of Thioacetic Acid to α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds]. *J. Org. Chem.*, 2012, vol.77, no.24, pp.113435-11348.
30. Davidovich Yu.A., Kozlov S.V. [Reaction of mercaptocarboxylic acids with carbonyl compounds]. *Pharmaceutical-chemical journal*, 2021, vol.55, no.5, pp.506-511.

32. Al-Mosawi S.K. Synthesis and characterization of heterocyclic Schiff base, thiazolidinone and chalcone as antibacterial agents // *Research Journal of Pharmaceutical Biological and Chemical Sciences*.– 2014.– V.5, №6.– Pp.411-417.
33. Ghoneim A., Elbargisy R.M., Manoer A. Design and synthesis of heterocyclic Compounds from 1,4-diacetylbenzene with Expected Antimicrobial Activity // *Egyptian Journal of Chemistry*.– 2020.– V.63, №8.– Pp.2901-2910.
34. Gezegen H., Karaman I., Ceylan M., Dilmac M. Synthesis and in vitro antimicrobial activity of novel 2-(3-oxo-1,3-diarylpropylthio)acetic acid derivatives // *Acta Pol. Pharm.*– 2012.– V.69, №5.– Pp.893-900.
35. Thamer S.T., Karin M.A., Jassim S.S. Synthesis and characterization of thiazolidine-4-one compounds derived from chalcone and evaluation of the biological activity of some of them // *Materials Today – Proceedings*.– 2022.– V.61, №3.– Pp.826-838.
36. Ceylan M., Gurdere M., Gezegen H., Budak Y. ChemInform Abstract: Potassium-Tertiary Butoxide-Assisted Addition of Thioglycolic Acid to Chalcone Derivatives under Solvent-Free Conditions // *ChemInform*.– 2011.– V.42, №4.– Pp.161-168.
31. Ying L., Zhang Y., Qian L., Zheng Sh., Youhang H. [Synthesis of Novel Chain-End-Functionalized Polyethylenes via Thiol-ene Click Chemistry]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2015, vol.216, no.5, pp.569-581.
32. Al-Mosawi S.K. [Synthesis and characterization of heterocyclic Schiff base, thiazolidinone and chalcone as antibacterial agents]. *Research Journal of Pharmaceutical Biological and Chemical Sciences*, 2014, vol.5, no.6, pp.411-417.
33. Ghoneim A., Elbargisy R.M., Manoer A. [Design and synthesis of heterocyclic Compounds from 1,4-diacetylbenzene with Expected Antimicrobial Activity]. *Egyptian Journal of Chemistry*, 2020, vol.63, no.8, pp.2901-2910.
34. Gezegen H., Karaman I., Ceylan M., Dilmac M. [Synthesis and in vitro antimicrobial activity of novel 2-(3-oxo-1,3-diarylpropylthio)acetic acid derivatives]. *Acta Pol. Pharm*, 2012, vol.69, no.5, pp.893-900.
35. Thamer S.T., Karin M.A., Jassim S.S. [Synthesis and characterization of thiazolidine-4-one compounds derived from chalcone and evaluation of the biological activity of some of them]. *Materials Today – Proceedings*, 2022, vol.61, no.3, pp.826-838.
36. Ceylan M., Gurdere M., Gezegen H., Budak Y. [ChemInform Abstract: Potassium-Tertiary Butoxide-Assisted Addition of Thioglycolic Acid to Chalcone Derivatives under Solvent-Free Conditions]. *ChemInform*, 2011, vol.42, no.4, pp.161-168.

Р. Р. Ахметзянов (асп.), А. Ф. Кемалов (д.т.н., проф., зав. каф.)

ИНТЕНСИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИМЕРНО-БИТУМНОГО ВЯЖУЩЕГО НА ОСНОВЕ НЕОКИСЛЕННОГО ОСТАТОЧНОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Казанский федеральный университет
кафедра технологии нефти, газа и углеродных материалов
420008, г. Казань, ул. Кремлевская 4/5; e-mail: ra315281@gmail.com

R. R. Akhmetzyanov, A. F. Kemalov

INTENSIVE TECHNOLOGY FOR THE PRODUCTION OF POLYMER-BITUMEN BINDER BASED ON NON- OXIDIZED RESIDUAL PETROLEUM RAW MATERIALS

Kazan Federal University
4/5, Kremlyovskaya Str., 420008, Kazan, Russia; e-mail: ra315281@gmail.com

Проблема массового производства полимерно-битумных вяжущих (ПБВ) на фоне дальнейшего развития дорожного строительства остается весьма актуальной прикладной задачей. Незначительные объемы производства ПБВ, и как следствие, низкий уровень их потребления в России негативно сказываются на качестве и долговечности асфальтобетонного покрытия. За сравнительно небольшой период эксплуатации дорожного покрытия образуется значительное количество различного рода дефектов. Известно, что в мировой практике производство ПБВ предусматривает использование в качестве исходного вяжущего неокисленный битум. В России в силу ряда объективных и субъективных причин неокисленный битум как товарный продукт не производится. В этой связи в данной статье обсуждаются вопросы получения ПБВ, соответствующих ГОСТ Р 52056-2003, с использованием в качестве исходного вяжущего продукта вакуумной перегонки мазута - гудрона. В качестве полимерного модификатора был использован блоксополимер типа СБС марки СБС 330 Л. В ходе исследований выявлены закономерности изменения физико-механических характеристик ПБВ в зависимости от содержания полимера в составе вяжущего. Было обнаружено, что с увеличением содержания полимера в составе ПБВ температура размягчения и эластичность при 25 °С увеличиваются, глубина проникания иглы при 25 °С уменьшается, незначительно снижается температура хрупкости, растяжимость при 25 °С и глубина проникания иглы при 0 °С носят экстремальный характер. Получены образцы ПБВ, соответствующие по физико-механическим характеристикам требованиям ГОСТ Р 52056-2003 на марки ПБВ 60, ПБВ 90 и ПБВ 130.

Ключевые слова: гудрон; нефтяной остаток; полимер; полимерно-битумное вяжущее; СБС.

The problem of mass production of polymer modified bitumens (PMB) against the background of further development of road construction remains a very relevant applied task. The small volumes of PMB production and, as a consequence, the low level of their consumption in Russia have a negative impact on the quality and durability of asphalt concrete pavement. For a relatively short period of operation of the road surface, a significant number of various kinds of defects are formed. For a relatively short period of operation of the road surface, a significant number of various kinds of defects are formed. It is known that in world practice the production of PMB involves the use of unoxidized bitumen as the initial binder. In Russia, due to a number of objective and subjective reasons, non-oxidized bitumen is not produced as a marketable product. In this regard, this article discusses the issues of obtaining PMBs that comply with GOST R 52056-2003, using vacuum residue, a vacuum distillation product of fuel oil, as the initial binder. Block copolymer of the SBS type, grade SBS 330 L, was used as a polymer modifier. Patterns of changes in the physical and mechanical characteristics of PMB were revealed depending on the polymer content in the binder during the research. It was found that with an increase in the polymer content in the PMB composition the softening temperature and elasticity at 25 °C increase, the needle penetration depth at 25 °C decreases, the brittleness temperature decreases slightly, the extensibility at 25 °C and the needle penetration depth at 0 °C are extreme. PMB samples were obtained that meet the requirements of GOST R 52056-2003 for PMB 60, PMB 90 and PMB 130 grades in terms of physical and mechanical characteristics.

Key words: polymer; polymer-modified bitumen; SBS; tar; vacuum residue.

Дата поступления 12.07.24

Применение асфальтобетонных покрытий в строительстве автомобильных дорог получило наибольшее распространение по причине их высоких эксплуатационных характеристик при относительно умеренной стоимости.

Однако в связи с увеличением грузонапряженности и интенсивности дорожного движения происходит преждевременное разрушение дорожного покрытия, в результате чего срок службы и межремонтный интервал дорожного покрытия снижается¹. Одной из главных причин существования данной проблемы заключается в качестве применяемых технологий и материалов. Отечественные дорожные битумы марок БНД не всегда отвечают современным требованиям дорожного строительства², несмотря на непрерывное ужесточение требований к дорожным битумам.

Данное обстоятельство сформировало актуальную задачу по дальнейшему совершенствованию технологии производства вяжущих, характеристики которых превосходили бы свойства производимых на то время дорожных битумов. Одним из эффективных способов повышения качества вяжущих является производство битумов, модифицированных полимерами. Такие битумы по сравнению с традиционными дорожными битумами обладают более высокой сдвигоустойчивостью при положительных температурах, трещиностойкостью, усталостной прочностью и стойкостью к старению³. Из всех видов полимеров блоксополимер типа СБС в дорожном строительстве получил наибольшее распространение. Высокая популярность данного полимера обусловлена несколькими причинами:

- наиболее высокие значения физико-механических показателей по сравнению с другими полимерами. Улучшение свойств происходит одновременно в нескольких направлениях.

- высокое совмещение с нефтяным битумом. Растворение протекает легко при умеренно высоких температурах⁴.

Поэтому вполне закономерно, что в 2003 году был разработан отечественный стандарт (ГОСТ Р 52056-2003) на полимерно-битумное вяжущее (ПБВ), производимый исключительно с участием данного вида полимера.

Следует отметить и то обстоятельство, что несмотря на положительное влияние данного полимера на качество битумного вяжущего и, как следствие, увеличение срока службы дорожного покрытия, производство ПБВ в России не получило массового распространения, его объем в 2022 году составил 12% от общего объема производства битума в РФ⁵, и, как следствие, это выразилось в низком уровне потребления. Причина данной ситуации кроется, прежде всего, в стоимо-

сти данного материала – на 25–100 % выше стоимости дорожного битума. Проблема усугубляется желанием НПЗ произвести большее количество товарных топлив и масел, обладающих высокой рентабельностью, в связи с чем наблюдается низкий уровень производства битумных материалов.

В связи с этим возникает вопрос об устранении хотя бы одного из этих негативных факторов. Приемлемым и достаточно привлекательным способом производства ПБВ в нефтеперерабатывающих и дорожных организациях является использование в качестве исходного вяжущего гудрона.

Исключение стадии производства битума из технологической цепочки производства ПБВ может благоприятно сказаться на капитальных и эксплуатационных затратах производства ПБВ, поскольку затраты на производство гудрона ниже, чем затраты на производство битума. Кроме того, гудроны обладают высокой пластичностью, что позволяет исключить применение дорогостоящих пластификаторов. Отсутствие необходимости утилизации побочных и токсичных продуктов окисления гудрона, черного соляра и газов окисления положительно скажется на экологичности производства.

Некоторые дорожные организации выбрали путь производства ПБВ на своих предприятиях из дорожного битума, пластификатора и полимера, производимых нефтеперерабатывающими и нефтехимическими компаниями соответственно⁶. Для данных организаций производство ПБВ с использованием гудрона взамен битума станет финансово оправданным решением, поскольку стоимость гудрона на рынке ниже стоимости битума.

В связи с вышеизложенным была поставлена задача проведения исследования по получению ПБВ, соответствующих требованиям ГОСТ Р 52056-2003, на основе гудронов с различными физико-механическими характеристиками и оценка влияния блоксополимера типа СБС на физико-механические характеристики полученных ПБВ.

Материалы и методы исследования

В работе были использованы образцы – Гудрон-1 и Гудрон-2 производства АО «ТАНЕКО», физико-механические характеристики которых представлены в табл. 1.

Различия в свойствах данных образцов гудронов заключаются в следующем: Гудрон-1 обладает более высокой вязкостью и низкой пластичностью, о чем свидетельствуют более высокие значения условной вязкости при 80 °С, температуры размягчения и более низкое значение глубины проникания иглы при 25 °С, Гудрон-2 обладает более высокими низкотемпературными характе-

Физико-механические характеристики образцов

№	Наименование показателя	Метод испытания	Фактические показатели	
			Гудрон-1	Гудрон-2
1	Условная вязкость при 80 °С, с	ГОСТ 11503-74	451	230
2	Глубина проникания иглы при 25 °С, 0.1 мм	ГОСТ 11501-78	132	236
3	Глубина проникания иглы при 0 °С, 0.1 мм	ГОСТ 11501-78	35	61
4	Температура размягчения по методу «Кольцо и шар», °С	ГОСТ 11506-73	38	31,4
5	Растяжимость при 25 °С, см	ГОСТ 11505-75	42*	40*
6	Растяжимость при 0 °С, см	ГОСТ 11505-75	37	83
7	Температура хрупкости, °С	ГОСТ 11507-78	-19	-28
8	Температура вспышки, °С	ГОСТ 4333-2014	выше 290	выше 270
9	Изменение массы образца после прогрева, % мас.	ГОСТ 18180-72	-0.03	-0.06
10	Изменение температуры размягчения после прогрева, °С	ГОСТ 18180-72, ГОСТ 11506-73 с дополнением по п.3.3 ГОСТ 22245-90	+5.6	+6.6

* провал нити вследствие высокой пластичности

ристиками, о чем свидетельствуют более высокое значение глубины проникания иглы при 0 °С, растяжимости при 0 °С и более низкое значение температуры хрупкости.

В работе был использован блоксополимер типа СБС линейного строения марки СБС 330 Л производства ПАО «Нижнекамскнефтехим» регламентированный ТУ 20.17.10-214-05766801-2020. Полимер данного производства был выбран исходя из близкого расположения предприятия АО «ТАНЕКО» к производству данного полимера. С учетом результатов предшествующих исследований был выбран полимер линейной структуры по причине более высокой растворимости полимеров линейной структуры в вяжущем⁷ и придания получаемому ПБВ наиболее высоких низкотемпературных свойств⁸.

Методика приготовления образцов ПБВ

В металлическую емкость помещали предварительно нагретый образец гудрона. В заданных количествах в металлическую емкость добавляли полимер в виде гранул. Перемешивание осуществляли при постоянном нагреве смеси с частотой вращения мешалки 300–400 об./мин при температуре 160–180 °С до полного растворения полимера. Однородность полученного ПБВ определялась стеклянной палочкой. Получение ПБВ осуществлялось без применения пластификатора.

Испытания образцов ПБВ проводили методами, включенные в ГОСТ Р 52056-2003.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1–6 представлены физико-механические характеристики образцов ПБВ на основе Гудрона-1 и Гудрона-2 в зависимости от содержания полимера в составе ПБВ.

Представленный на рис. 1 график зависимости глубины проникания иглы (пенетрации) ПБВ на основе гудронов от содержания полимера демонстрирует уменьшение пенетрации при 25 °С с увеличением содержания полимера в составе ПБВ. Данная зависимость имеет параболическую форму тренда, наиболее сильное изменение глубины проникания иглы происходит при малых концентрациях полимера (до 2% мас.), с дальнейшим увеличением содержания полимера изменение протекает не столь интенсивно, а с некоторого момента изменение практически не наблюдается.

Графики зависимостей температуры размягчения ПБВ от содержания полимера (рис. 2,3) демонстрируют рост температуры размягчения с увеличением содержания полимера. Данная зависимость имеет параболическую форму тренда. При малых концентрациях (до 4 % мас.) полимера в составе вяжущего наблюдается незначительное изменение температуры размягчения ПБВ, однако с увеличением содержания (с 4% мас.) полимера изменение температуры размягчения резко увеличивается.

Важно отметить, что температура размягчения и глубина проникания иглы при 25 °С характеризует теплостойкость и степень твердости вяжущего, соответственно, и косвенно вязкость и пластичность при положительных температурах воздуха⁹. С увеличением содержания полимера в составе ПБВ уменьшается пластичность и увеличивается теплостойкость, твердость и вязкость вяжущего, поскольку при увеличении содержания полимера в ПБВ увеличивается сила трения между слоями жидкости, а при определенной концентрации полимера (около 4 % мас.) возникает и упорочняется пространственная эластичная структура полимера¹⁰, препятствующая деформированию материала.

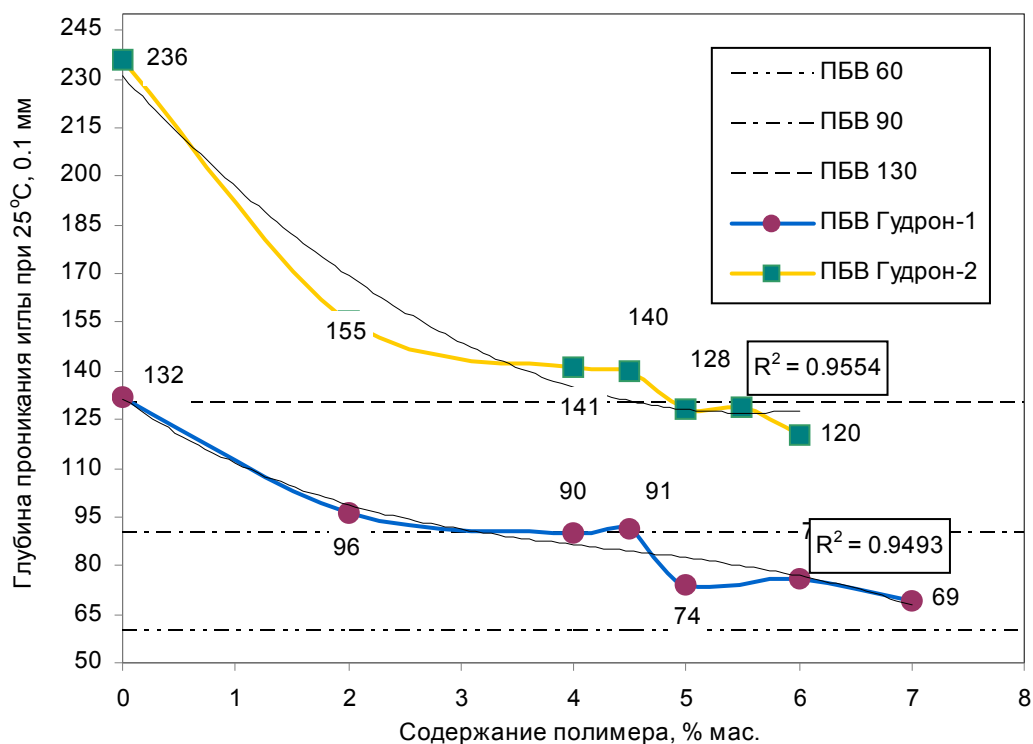


Рис. 1. Зависимость глубины проникновения иглы ПБВ на основе Гудрона-1 и Гудрона-2 при 25 °С от содержания полимера

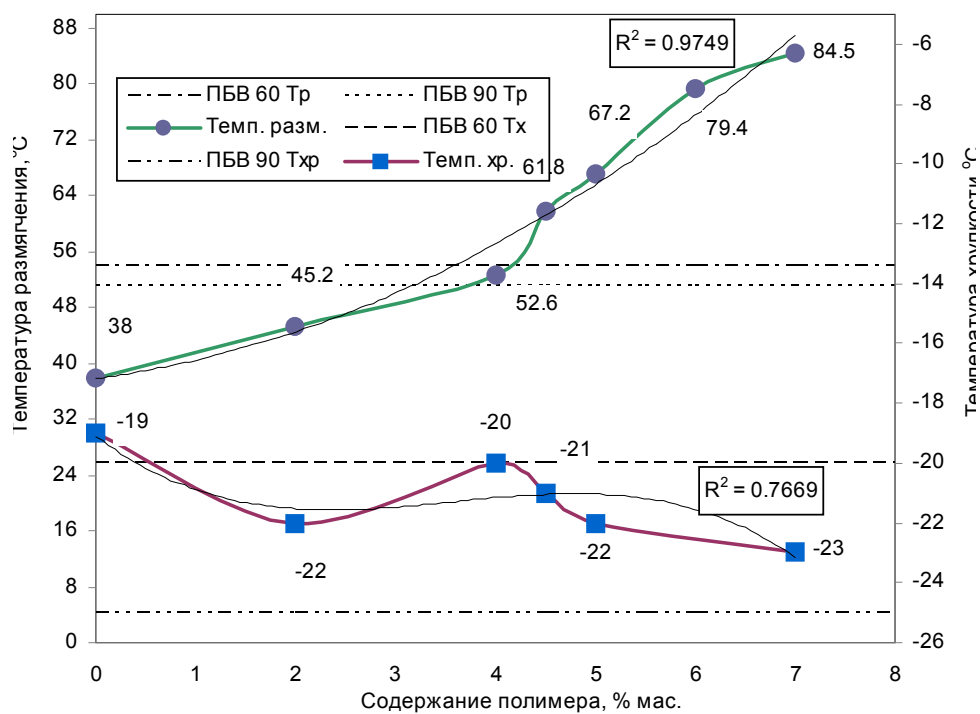


Рис. 2. Зависимость температуры размягчения и температуры хрупкости ПБВ на основе Гудрона-1 от содержания полимера

Значения пенетрации при 25 °С ПБВ на основе Гудрона-1 с содержанием полимера до 4.5% мас. соответствуют требованиям ГОСТ Р 52056-2003 на марку ПБВ 90, а с содержанием полимера более 4.5% мас. – требованиям стандарта для марки ПБВ 60. Значения пенетрации при 25 °С ПБВ на основе Гудрона-2 с содержанием полимера до 5% мас. со-

ответствуют требованиям ГОСТ Р 52056-2003 на марку ПБВ 130, а с содержанием полимера более 5% мас. – требованиям стандарта для марки ПБВ 90. Однако ПБВ с пограничными значениями пенетрации не следует рассматривать в качестве перспективных ПБВ. Для удовлетворения требования стандарта на показатель «Температура раз-

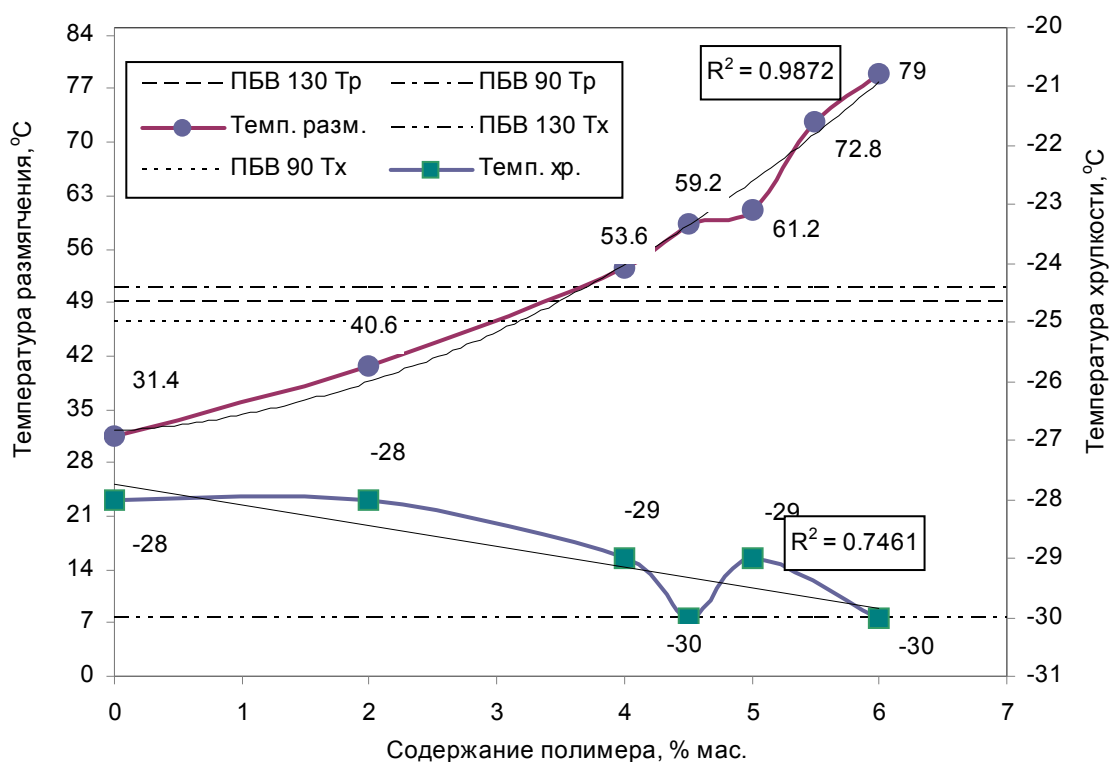


Рис. 3. Зависимости температуры размягчения и температуры хрупкости ПБВ на основе Гудрона-2 от содержания полимера

мягчения» для марок ПБВ 60, 90 и 130 требуется содержание полимера в составе ПБВ на основе обоих образцов гудронов не менее 4% мас.

Графики на рис. 2 и 3 демонстрируют неоднозначный характер изменения данного показателя от содержания полимера в составе ПБВ, коэффициент детерминации полученных математических моделей не превышает 0.77.

Температура хрупкости характеризует трещиностойкость вяжущего, сопротивление вяжущего к хрупкому разрушению при отрицательных температурах¹¹. В присутствии полимера в гудроне этот показатель незначительно улучшился, температура хрупкости снизилась в среднем на 2–3 °C, так как увеличилась способность вяжущего без разрушения деформироваться при отрицательных температурах за счет низкой температуры стеклования данного полимера. Эластичная пространственная структура полимера, образуемая в ПБВ, армирует вяжущее, воспринимает нагрузку на вяжущее и тем самым препятствует его разрушению.

По данному показателю ПБВ на основе Гудрона-1 удовлетворяет требованиям стандарта для марки ПБВ 60, ПБВ на основе Гудрона-2 удовлетворяет требованиям стандарта для марки ПБВ 90, а по некоторым композициям – для марки ПБВ 130.

Графики зависимостей растяжимости ПБВ при 25 °C, представленные на рис. 4 и 5, демонстрируют экстремальный характер изменения рас-

тяжимости в зависимости от содержания полимера в составе ПБВ. Как видно из графиков, растяжимость ПБВ с увеличением содержания полимера вначале растет, достигает максимального значения при некоторой концентрации полимера (2–4% мас.), далее с увеличением концентрации полимера неуклонно снижается.

Растяжимость при 25 °C косвенно характеризует пластичность вяжущего при положительных температурах и степень структурированности вяжущего¹². Как было указано ранее, низкая растяжимость исходных образцов гудронов связана с их крайне высокой пластичностью (происходит западание нити под собственным весом) вследствие чего невозможно адекватно оценить данный показатель. В связи с этим с увеличением содержания полимера в составе ПБВ их пластичность при положительных температурах снижается, так как увеличивается степень структурированности вяжущего за счет создания и упрочнения пространственной эластичной структуры полимера, которая препятствует деформированию материала, вследствие чего величина предельной деформации падает.

По данному показателю полученные ПБВ на основе исследуемых гудронов удовлетворяют требованиям стандарта для всех существующих марок при различном содержании полимера.

Графики на рис. 4 и 5 демонстрируют повышение эластичности ПБВ с увеличением содержа-

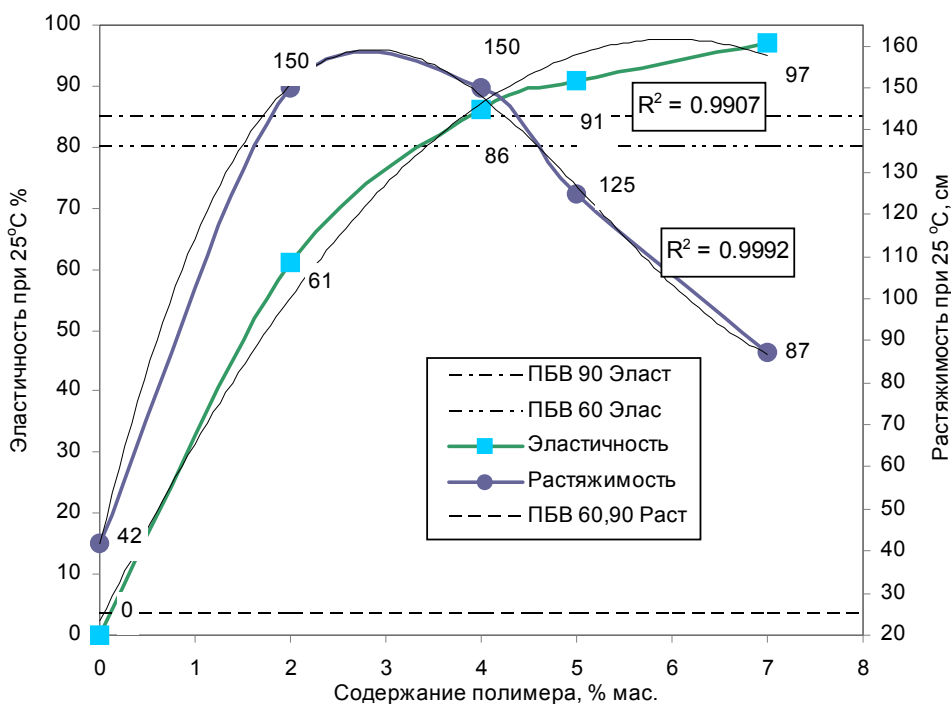


Рис. 4. Зависимость растяжимости и эластичности ПБВ на основе Гудрона-1 при 25°C от содержания полимера

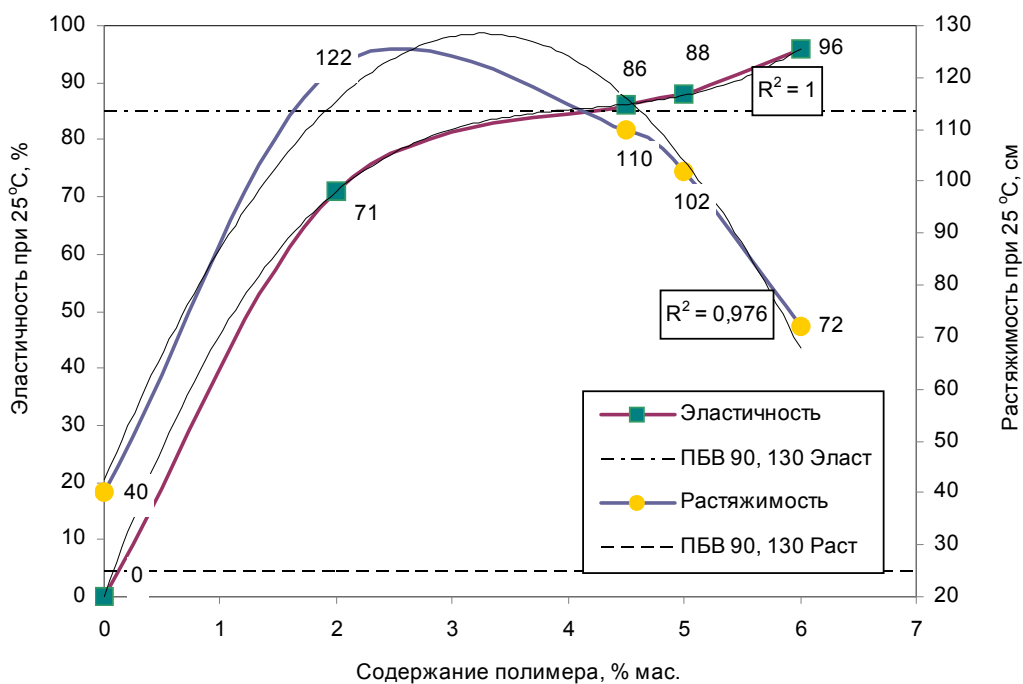


Рис. 5. Зависимость растяжимости и эластичности ПБВ на основе Гудрона-2 при 25 °C от содержания полимера

ния полимера, зависимость имеет параболическую форму тренда. Существенное увеличение эластичности происходит при малых концентрациях полимера в составе вяжущего (до 2% мас.), в дальнейшем степень роста эластичности с увеличением содержания полимера снижается, и при высоких концентрациях полимера (6–7 % мас.) эластичность достигает максимального значения.

Эластичность при 25 °C характеризует способность вяжущего деформироваться обратимо¹³ и сте-

пень проявления твердообразных свойств при положительных температурах. С увеличением содержания полимера в составе ПБВ способность вяжущего обратимо деформироваться увеличивается, то есть увеличиваются твердообразные свойства вяжущего. Это происходит по причине создания и упрочнения в ПБВ пространственной эластичной структуры полимера, которая способна восстанавливать свою форму после приложения нагрузки.

Для достижения уровня требований стандарта по данному показателю для марок ПБВ 60, 90 и 130 для ПБВ на основе Гудрона-1 и Гудрона-2 требуется содержание полимера в составе ПБВ в количестве не меньше 4% мас.

Представленный на рис. 6 график зависимости глубины проникания иглы ПБВ при 0 °С демонстрирует экстремальный характер изменения данного показателя в зависимости от содержания полимера в составе ПБВ. Глубина проникания иглы при 0 °С с увеличением содержания полимера в составе вяжущего в начальный период незначительно уменьшается, достигает своего минимального значения при определенной концентрации полимера, после чего с увеличением содержания полимера (с 4–5% мас.) значение данного показателя несущественно увеличивается.

Глубина проникновения иглы при 0 °С характеризует твердость, пластичность вяжущего при отрицательных температурах. Чем выше значение этого показателя, тем выше пластичность, деформативность вяжущего при отрицательных температурах и его устойчивость к низкотемпературному растрескиванию¹⁴. Экстремальный характер изменения данного показателя связан с тем, что при малом содержании полимера (до 2%) основное влияние на данный показатель оказывает старение вяжущего, происходящее в период приготовления ПБВ, которое приводит к увеличению твердости и снижению пластичности вяжущего при отрицательных температурах. Начиная с определенной концентрации полимера (5% мас.), влияние полимера становится существенным, и низкотемпературные свойства возрастают, так

как данный полимер, обладает крайне низкой температурой стеклования и высокой способностью деформироваться при отрицательных температурах.

По данному показателю ПБВ на основе Гудрона-1 соответствуют требованиям ГОСТ 52056-2003 для марки ПБВ 60 при различных содержаниях полимера. ПБВ на основе Гудрона-2 соответствуют требованиям стандарта для марок ПБВ 90 и ПБВ 130 при различных содержаниях полимера.

Исходя из результатов проведенных исследований оптимальные рецептуры ПБВ, при которых образцы ПБВ способны удовлетворить требованиям ГОСТ Р 52056-2003 по физико-механическим показателям для различных марок. ПБВ на основе Гудрона-1 с содержанием полимера 5% мас. по определенным выше показателям соответствует требованиям стандарта для марки ПБВ 60. ПБВ на основе Гудрона-2 с содержанием полимера 4.5% мас. соответствует требованиям стандарта для марки ПБВ 130, а ПБВ с содержанием полимера 6% мас. – для марки ПБВ 90. Исходные свойства гудронов оказали влияние на конечные характеристики ПБВ. При более вязком гудроне была получена более вязкая марка ПБВ в сравнении с ПБВ на основе менее вязкого гудрона. Далее были определены остальные физико-механические характеристики ПБВ с целью произвести итоговую оценку на соответствие полученных ПБВ требованиям стандарта.

Комплекс физико-механических характеристик ПБВ, определенных в соответствии с ГОСТ Р 52056-2003, представлен в табл. 2. По остальным показателям, таким как растяжимость при 0 °С, эластичность при 0 °С, изменение температуры

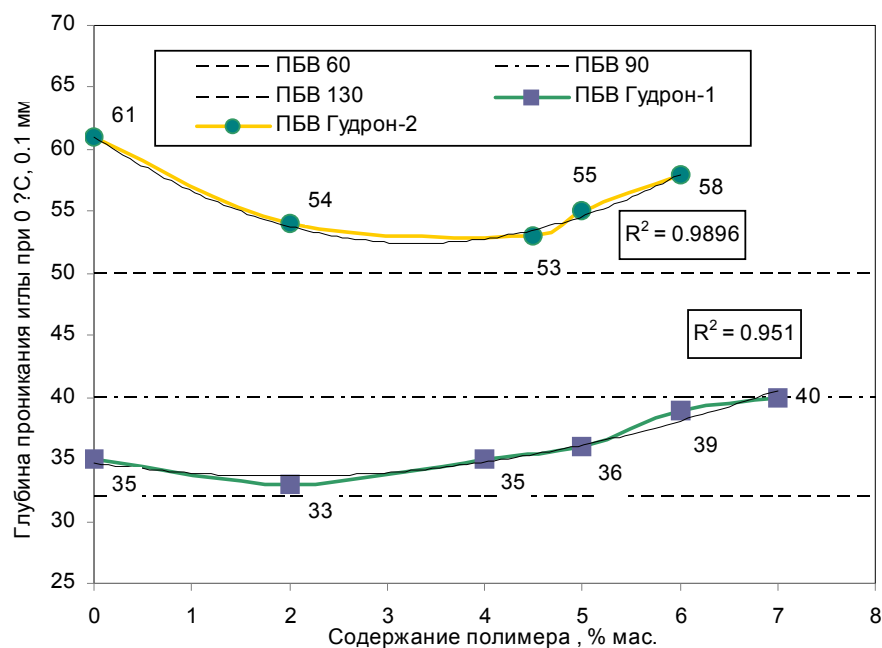


Рис. 6. Зависимость глубины проникания иглы ПБВ на основе Гудрона-1 и Гудрона-2 при 0 °С от содержания полимера

Физико-механические характеристики ПБВ, полученных на основе Гудрона-1 и Гудрона-2

№	Показатель	Требования ГОСТ Р 52056-2003 для марки ПБВ 60	ПБВ (Гудрон-1 – 95% мас. + + СБС – 5% мас.	Требования ГОСТ Р 52056-2003 для марки ПБВ 90	ПБВ (Гудрон-2 – 94% мас. + + СБС – 6% мас.	Требования ГОСТ Р 52056-2003 для марки ПБВ 130	ПБВ (Гудрон-2 – 95.5% мас. + + СБС – 4.5% мас.
1	Глубина проникания иглы при 25 °С, 0.1 мм	60–89	74	90–129	120	130–199	140
2	Глубина проникания иглы при 0 °С, 0.1 мм	не менее 32	36	не менее 40	58	не менее 50	53
3	Растяжимость при 25 °С, см	не менее 25	выше 100	не менее 30	72	не менее 30	выше 100
4	Растяжимость при 0 °С, см	не менее 11	55	не менее 15	выше 100	не менее 20	выше 100
5	Температура размягчения по методу «Кольцо и шар», °С	не менее 54	67.2	не менее 51	79	не менее 49	59.2
6	Температура хрупкости по Фраасу, °С	не выше -20	-22	не выше -25	-30	не выше -30	-30
7	Эластичность при 25 °С, %	не менее 80	91	не менее 85	96	не менее 85	86
8	Эластичность при 0 °С, %	не менее 70	71	не менее 75	80	не менее 75	78
9	Изменение температуры размягчения после прогрева, °С	не более 5	+3.4	не более 6	+0.6	не более 6	+2.8
10	Температура вспышки, °С	не ниже 230	выше 290	не ниже 220	выше 270	не ниже 220	выше 270
11	Сцепление с мрамором или песком	выдерживает по контрольному образцу №2	выдерживает по контрольному образцу №2 (мрамор)	выдерживает по контрольному образцу №2	выдерживает по контрольному образцу №1 (мрамор)	выдерживает по контрольному образцу №2	выдерживает по контрольному образцу №2 (мрамор)
12	Однородность	однородно	однородно	однородно	однородно	однородно	однородно
13	Изменение массы образца после прогрева, % мас.	-	+0.1	-	+0.09	-	+0.09

размягчения после прогрева, сцепление с мрамором или песком, образцы ПБВ удовлетворяют требованиям стандарта.

Таким образом, в ходе проведенных исследований определена возможность получения ПБВ, соответствующих требованиям ГОСТ Р 52056-2003, с использованием гудрона, нефтяного остатка вакуумной перегонки мазута, в качестве вяжущей основы ПБВ и блоксополимера типа СБС в качестве полимерного модификатора.

Выявлены закономерности изменения физико-механических характеристик ПБВ от содержания полимера в составе вяжущего. Установлено, что с увеличением содержания полимера в составе ПБВ температура размягчения и эластичность при 25 °С увеличиваются, глубина проникания иглы при 25 °С уменьшается, температура хрупкости незначительно уменьшается, растяжимость при 25 °С и глубина проникания иглы при 0 °С имеют экстремальный характер.

Литература

1. Левченко С.И., Пен В.Р., Коляда К.А. Использование модифицированных битумов для повышения качества асфальтобетонных покрытий // Актуальные проблемы авиации и космонавтики. – 2019. – Т.2. – С.497-499.
2. Ширяев А.О., Обухов А.Г., Высоцкая М.А. и др. Полимерные модификаторы битумных вяжущих // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. – 2017. – №11. – С.48-54.
3. Газизов К.И., Макаров Д.Б. Полимерасфальтобетоны с применением нефтяных дорожных битумов, модифицированных смесевыми термоэластопластиками // Полимеры в строительстве. – 2017. – №1(5). – С.18-25.
4. Ахмадова Х.Х., Хадисова Ж.Т., Махмудова Л.Ш. и др. Основные способы модификации битумов различными добавками // Вестник ГНТУ. Технические науки. – 2019. – Т.15, №3(17). – С.42-56.

References

1. Levchenko S.I., Pen V.R., Kolyada K.A. *Ispol'zovanie modifitsirovannykh bitumov dlya povysheniya kachestva asfal'tobetonnykh pokrytiy* [Use of modified bitumens to improve the quality of asphalt concrete pavements]. *Aktual'nye problemy aviatsii i kosmonavтики* [Actual problems of aviation and cosmonautics], 2019, vol.2, pp.497-499.
2. Shiryayev A.O., Obukhov A.G., Vysotskaya M.A. i dr. *Polimernye modifikatory bitumnykh vyazhushchikh* [Polymer modifiers of bitumen binders]. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V. G. Shukhova* [Bulletin of the Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov], 2017, no.11, pp.48-54.
3. Gazizov K.I., Makarov D.B. *Polimerasfal'tobetonny s primeneniem neftyanykh dorozhnykh bitumov, modifitsirovannykh smesevymi termoelastoplastami* [Polymer asphalt concretes using petroleum road bitumen modified with mixed thermoplastic elastomers]. *Polimery v stroitel'stve* [Polymers in construction], 2017, no.1(5), pp.18-25.

5. Электронный ресурс <https://www.bitum-consult.ru/tpost/ag0iy7y21-obzor-rinka-pbv-na-3-marta-2023-goda> (дата обращения: 29.01.24).
6. Хафизов Э.Р., Фомин А.Ю. Применение полимерасфальтобетонных покрытий на автомобильных дорогах Республики Татарстан // Известия КГАСУ. – 2015. – №4(34). – С.312-316.
7. Аюпов Д.А., Мурафа А.В., Хакимуллин Ю.Н. и др. Битум-полимерные вяжущие строительного назначения // Полимеры в строительстве. – 2014. – №2(2). – С.27-35.
8. Лесик Е.И., Косицына С.С., Сафин В.А. и др. Полимерно-битумные вяжущие, модифицированные вторичными полиолефинами и продуктами их термоллиза // Южно-Сибирский научный вестник. – 2023. – №2(48). – С.139-145.
9. Гохман Л.М., Гурарий Е.М., Давыдова А.Р. и др. Полимерно-битумные вяжущие материалы на основе СБС для дорожного строительства. – М: Информавтор, 2002. – 112 с.
10. Беляев П.С., Полушкин Д.Л., Макеев П.В. и др. Модификация нефтяных дорожных битумов полимерными материалами для получения асфальтобетонного покрытия с повышенными эксплуатационными характеристиками // Вестник ТГТУ. – 2016. – Т.22, №2. – С.264-271.
11. Галдина В.Д. Трещиностойкость асфальтобетонов на битумах различной структуры и происхождения // Вестник ТГАСУ. – 2010. – №1(26). – С.209-217.
12. Сибгатуллина Р.И., Абдуллин А.И., Емельянычева Е.А. и др. Изучение свойств нефтяных дорожных битумов, модифицированных резиновой крошкой // Вестник Казанского технологического университета. – 2017. – Т.20, №1. – С.76-79.
13. Кемалов А.Ф., Кемалов Р.А. Современные инновационные технологии создания полифункциональных модификаторов (ПФМ) для производства битумов и битумных материалов с высокими эксплуатационными свойствами // Экспозиция нефть и газ. – 2009. – №3. – С.31-34.
14. Углова Е. В., Еременко Е.А., Сикачева Н.В. и др. Исследование влияния адгезионных присадок на физико-химические свойства дорожных битумов // Транспортные сооружения. – 2019. – Т.6, №1. – 4 с.
4. Akhmadova Kh.Kh., Khadisova Zh.T., Makhmudova L.Sh. i dr. *Osnovnye sposoby modifikatsii bitumov razlichnymi dobavkami* [The main methods of modifying bitumen with various additives]. *Vestnik GGNTU. Tekhnicheskie nauki* [Bulletin of GSPTU. Technical sciences], 2019, vol.15, no.3(17), pp.42-56.
5. <https://www.bitum-consult.ru/tpost/ag0iy7y21-obzor-rinka-pbv-na-3-marta-2023-goda>.
6. Khafizov Eh.R., Fomin A.Yu. *Primenenie polimerasfal'tobetonnnykh pokrytii na avtomobil'nykh dorogakh Respubliki Tatarstan* [Application of polymer asphalt concrete pavements on highways of the Republic of Tatarstan]. *Izvestiya KGASU* [Izvestiya KSUACE], 2015, no.4(34), pp.312-316.
7. Ayupov D.A., Murafa A.V., Khakimullin Yu.N. et al. *Bitum-polimernye vyazhushchie stroitel'nogo naznacheniya* [Bitumen-polymer binders for construction purposes]. *Polimery v stroitel'stve* [Polymers in construction], 2014, no.2(2), pp.27-35.
8. Lesik E.I., Kositsyna S.S., Safin V.A. i dr. *Polimerno-bitumnye vyazhushchie, modifitsirovannye vtorichnymi poliolefinami i produktami ikh termoliza* [Polymer-bitumen binders modified with secondary polyolefins and products of their thermolysis]. *Yuzhno-sibirskii nauchnyi vestnik* [South Siberian Scientific Bulletin], 2023, no.2(48), pp.139-145.
9. Gokhman L.M., Gurarii E.M., Davydova A.R. i dr. *Polimerno-bitumnye vyazhushchie materialy na osnove SBS dlya dorozhnogo stroitel'stva* [Polymer-bitumen binders based on SBS for road construction]. Moscow, Informavtodor Publ., 2002, 112 p.
10. Belyaev P.S., Polushkin D.L., Makeev P.V. i dr. *Modifikatsiya neftyanykh dorozhnykh bitumov polimernymi materialami dlya polucheniya asfal'tobetonogo pokrytiya s povyshennymi ehkspluatatsionnymi kharakteristikami* [Modification of petroleum road bitumens with polymer materials to obtain asphalt concrete pavement with improved performance characteristics]. *Vestnik TGTU* [Bulletin of TSTU], 2016, vol.22, no.2, pp.264-271.
11. Galdina V.D. *Treshhinostoykost' asfal'tobetonov na bitumakh razlichnoy struktury i proishozhdeniya* [Crack resistance of asphalt concrete on bitumens of different structure and origin]. *Vestnik TGASU* [Bulletin of TSUACE], 2010, no.1(26), pp.209-217.
12. Sibgatullina R.I., Abdullin A.I., Emel'yanycheva E.A. i dr. *Izuchenie svoystv neftyanykh dorozhnykh bitumov, modifitsirovannykh rezinovoy kroshekoy* [Study of the properties of petroleum road bitumen modified with rubber crumb]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan Technological University], 2017, vol.20, no.1, pp.76-79.
13. Kemalov A.F., Kemalov R.A. *Sovremennye innovatsionnye tekhnologii sozdaniya polifunktsional'nykh modifikatorov (PFM) dlya proizvodstva bitumov i bitumnykh materialov s vysokimi ehkspluatatsionnymi svoystvami* [Modern innovative technologies for the creation of polyfunctional modifiers (PFM) for the production of bitumen and bitumen materials with high performance properties]. *Ehkspozitsiya nef't i gaz* [Oil and Gas Expo], 2009, no.3, pp.31-34.
14. Uglova E. V., Eremenko E.A., Sikacheva N.V. i dr. *Issledovanie vliyaniya adgezionnykh prisadok na fiziko-khimicheskie svoystva dorozhnykh bitumov* [Study of the influence of adhesion additives on the physicochemical properties of road bitumen]. *Transportnye sooruzheniya* [Transport structures], 2019, vol.6, no.1, 4 p.

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

ПРИМЕНЕНИЕ НПАВ ДЛЯ ВРЕМЕННОГО БЛОКИРОВАНИЯ ПРОНИЦАЕМЫХ ПРОПЛАСТОВ НЕОДНОРОДНОГО ПЛАСТА

¹ Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина,
кафедра физической и коллоидной химии
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 65, корп. 1; e-mail: khlebnikov_2011@mail.ru

² Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра прикладной экологии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: khlebnikovat@mail.ru

³ Бауманская инженерная школа №1580
117639, г. Москва, Балаклавский проспект, 6А; e-mail: khamidullina_iv@mail.ru

A. Yu. Shishkov¹, V. A. Lyubimenko¹, I. N. Grishina¹, T. D. Khlebnikova²,
U. Khuzenzoda², I. V. Khamidullina³, V. N. Khlebnikov¹

APPLICATION OF NONIONIC SURFACTANTS FOR TEMPORARY BLOCKING OF PERMEABLE INTERLAYERS OF A HETEROGENEOUS FORMATION

¹ Gubkin University
65, Leninskiy Prospekt Str., 119991, Moscow, Russia; e-mail: khlebnikov_2011@mail.ru

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

³ Bauman Engineering School No.1580
6A, Balaklavskiy Prospekt Str., 117639, Moscow, Russia; e-mail: khamidullina_iv@mail.ru

Механизм действия новой технологии обработки призабойной зоны заключается в блокировании принимающих (проницаемых) интервалов в пласте при последовательной закачке раствора маслорастворимого эмульгатора «Неонол АФ-6» и минерализованной воды. При этом образующаяся в призабойной зоне пласта эмульсия из «Неонола АФ-6», остаточной нефти и минерализованной воды снижает проницаемость и позволяет оттеснить часть остаточной нефти вглубь пласта. Образование эмульсии происходит за счет энергии движения закачиваемой воды. Последующая затем закачка раствора деэмульгатора (раствор «Неонола АФ-12» в воде или кислоте) позволяет одновременно снять эмульсионную блокаду и очистить плохо дренируемые пропластки призабойной зоны пласта.

Ключевые слова: минерализованная вода; «Неонол АФ-6»; «Неонол АФ-12»; обработка призабойной зоны; эмульсия в пористой среде.

The mechanism of action of the new technology for treating the near-wellbore zone is to block the receiving (permeable) intervals in the formation when pumping a solution of the oil-soluble emulsifier «Neonol AF-6» and, then, mineralized water. At the same time, the emulsion formed in the bottomhole formation zone from «Neonol AF-6», residual oil and mineralized water reduces permeability and allows part of the residual oil to be pushed deeper into the formation. The formation of the emulsion occurs due to the energy of movement of the injected water. The subsequent injection of a demulsifier solution («Neonol AF-12» solution in water or acid) allows you to simultaneously remove the emulsion blockade and clean poorly drained bottomhole formation zone layers.

Key words: emulsion in a porous medium; «Neonol AF-6»; «Neonol AF-12»; mineralized water; treatment of the bottomhole zone.

Дата поступления 29.06.24

Для проведения многих технологических работ в нефтяных скважинах часто требуется не только постоянно (вплоть до установки цементных мостов), но и временно блокировать принимающие интервалы пластов¹. Для этого используют отклоняющие реагенты (при кислотных обработках и гидроразрыве пласта), в качестве которых применяют механические системы, разрушаемые во времени гели, набухающие и разрушающиеся полимерные реагенты, мицеллярные растворы ПАВ и т.п.).

Реагенты для временной блокировки обычно имеют высокую стоимость, кроме того, проницаемость коллектора не полностью восстанавливается после их применения.

Необходимость временного блокирования принимающих интервалов обоснована в работах^{1,2}. Часто в нагнетательных скважинах (особенно старых месторождений) принимает воду не весь перфорированный интервал, что связано с низким качеством закачиваемой воды³, которая обычно содержит большое количество взвешенных частиц, остаточной окисленной нефти и продуктов микробиологической природы (бактерий и продуктов их жизнедеятельности). С времен СССР остались многие из ныне действующих месторождений, недостаточно внимательно относились к подготовке воды для закачки в пласт³, часто при нехватке закачиваемой воды в системе поддержания пластового давления (ППД) на начальном этапе разработки использовали пресную воду из открытых источников, содержащую сульфатвосстанавливающие бактерии (СВБ), что приводило к заражению нефтяных пластов. Образующийся в результате жизнедеятельности СВБ сероводород приводит к коррозии оборудования, поэтому призабойные зоны пласта (ПЗП) нагнетательных скважин загрязнялись продуктами коррозии.

Следует отметить, что до сих пор наблюдается недостаточное внимание к подготовке воды для системы ППД, хотя основной технологией добычи нефти в РФ является заводнение. На старых месторождениях (с высокой обводненностью нефти) практикуется предварительный отстой нефти и сброс части отстоявшейся воды сразу в систему ППД, что снижает затраты на подготовку нефти и ППД. Это приводит к ухудшению коллекторских свойств пластов, особенно, в ПЗП и, как следствие, к неравномерной закачке воды и вытеснению нефти из пластов. Иногда это приводит к «кинжальным» прорывам закачиваемой воды^{1,2}. Уменьшить и даже ликвидировать «кинжальный» прорыв закачиваемой воды удалось при применении потокоотклоняющей технологии (ПОТ) площадной закачки низкоконцентрированного стабилизированного латекса, т.е. дисперсии, содержащей коллоидные частицы каучука (латекс) и ста-

билизатор НПАВ¹. Для того чтобы уменьшить непроизводительную закачку воды, необходимо увеличить охват пласта заводнением и прекратить кинжальные прорывы воды.

Вторым следствием закачки недостаточно очищенных вод является снижение приемистости скважин на старых месторождениях, что уменьшает темп выработки запасов нефти. Поэтому необходимо увеличить как охват пласта заводнением, так и приемистость нагнетательных скважин что обычно не свойственно «классическим» ПОТ, но важно на старых месторождениях.

Если в скважине происходит прорыв воды, то закачанный интенсифицирующий раствор (кислота, раствор водорастворимого ПАВ, нефтяной растворитель и т.п.) будет воздействовать на принимающий интервал, что приведет к снижению охвата пласта заводнением, хотя и повысит приемистость, но эффективность воздействия будет низкой. Данные Лозина Е.В.⁴ показывают важность выравнивания фронта и улучшения охвата пласта заводнением. Так, снижение скорости (и, соответственно, объема) закачки воды на месторождениях ПО «Башнефть» в начале 1990-х гг. привело к росту добычи нефти и увеличению коэффициента извлечения нефти (КИН) за счет более равномерного вытеснения нефти из пласта.

Ранее найдено⁵, что при применении 1.0% (10 г/л) раствора маслорастворимого НПАВ «Неонол АФ-6» и высокоминерализованной воды возможно остаточную после заводнения нефть превратить в обратную эмульсию, снижающую проницаемость пористой среды для воды в десятки или сотни раз (табл. 1). При этом в пористой среде эмульсия образуется за счет энергии движущейся (закачиваемой) воды, поскольку скорость движения воды в ПЗП всегда выше средней скорости вытеснения в пласте.

Результаты и их обсуждение

Целью работы было создание составов для комплексного воздействия на пласт, включающего временное блокирование принимающих интервал ПЗП, проведение интенсификации и, затем, снятие эмульсионной блокады. Таким образом, в одну операцию в условиях старых месторождений можно выровнять фронт заводнения и повысить (или сохранить неизменной) приемистость нагнетательных скважин. Последнее важно, т.к. позволяет не менять режим работы истощенного заводнением месторождения.

Для проведения экспериментов использовали оксиэтилированные изононилфенолы со степенью оксиэтилирования, равной 6 и 12: маслорастворимый «Неонол АФ-6» (АФ-6) и водораство-

римый «Неонол АФ-12» (АФ-12) производства АО «Нижнекамскнефтеоргсинтез». В опытах применяли модель минерализованной воды (плотностью 1100 кг/м³), изовязкозную модель нефти (с добавкой очищенного керосина) плотностью 877 кг/м³, вязкостью 21.3 мПа·с) Арланского месторождения. Для приготовления эмульсий использовали минерализованную воду Сергеевского месторождения плотностью 1149 кг/м³ и дегазированную нефть Сергеевского месторождения (девон). Эксперименты проводили при 21±1 °С, т.е. при температуре близкой к пластовой для Арланского месторождения.

Методика фильтрационного эксперимента учитывала, что свойства породы в ПЗП истощенных старых месторождений отличны от исходных свойств пласта ¹ из-за закачки огромных объемов воды. Поэтому целью экспериментов была не адаптация воздействия к условиям конкретного месторождения, а создание нового типа техноло-

гии ОПЗ (поисковая задача). Для опытов использовали насыпные модели пласта, что ускоряло и облегчало эксперимент, который велся без противодавления, т.е. без использования в работе газов.

Дезинтегрированный, экстрагированный, промытый, высушенный и просеянный обломочный Арланский керн набивали в корпуса моделей пласта из нержавеющей стали, насыщали моделью воды Арланского месторождения и в ходе фильтрации измеряли проницаемость по воде. После насыщения водой через модели пласта фильтровали 4.2–4.5 поровых объемов (п.о.) изовязкозной модели нефти Арланского месторождения. Остаточную нефтенасыщенность моделировали, вытесняя нефть моделью воды Арланского месторождения до практически полного прекращения нефтеотмыва и стабилизации перепада давления (табл. 1, рис. 1).

В ходе фильтрационных опытов в модель пласта последовательно закачивали оторочки ра-

Таблица 1

Результаты фильтрационных опытов на моделях пласта с остаточной нефтенасыщенностью

№	Закачиваемый агент	Объем закачки, п.о.	Перепад давления, МПа		Фактор сопротивления	Коэффициент нефтывытеснения (β), %	Δβ, %	Проницаемость по воде, мкм ²
			текущий	максимальный				
2	Вода ¹	10.12	0.00786	-	1	69.2	-	0.617
	10 г/л АФ-6 ³	0.50	0.0350	-	6.2	69.5	0.3	-
	Вода	5.40	0.351	0.588	50	73.1	3.9	0.0123
	Нефрас 120/200	0.40	0.0394	-	3.73	73.1	3.9	-
	Вода	3.30	0.0205	-	2.76	79.9	10.7 ²	0.224
10	Вода	11.00	0.0148	-	1	71.3	-	0.305
	10 г/л АФ-6 ³	0.50	0.339	0.339	24	71.3	0	-
	Вода	5.06	0.770	1.47	52(96 ⁴)	73.0	1.7	0.00582
	10 г/л АФ-12 ⁵	0.50	0.0361	-	1.70	74.1	2.8	-
	Вода	2.73	0.0248	-	1.66	75.9	4.6	0.184
12	Вода	10.20	0.0231	-	1	68.0	-	0.155
	10 г/л АФ-6 ³	0.50	0.134	0.147	5.2(10.5 ⁴)	68.0	0	-
	Вода	3.96	1.25	2.16	54(96.5 ⁴)	69	1.0	0.00287
	10 г/л АФ-12 ³	0.501	0.0451	-	1.66	70.4	2.4	-
	Вода	2.48	0.0446	0.0446	1.70	72.3	4.3	0.0912
14	Вода	11.02	0.00429	-	1	68.6	-	1.13
	10 г/л АФ-6 ³	0.50	0.00529	0.00529	1.20	68.6	0	-
	Вода	4.56	0.519	0.883	119(207 ⁴)	82.4	13.8	0.00950
	10 г/л АФ-12 ³	0.50	0.00809	0.857	1.54	84.6	16.0	-
	Вода	3.39	0.00449	-	1.07	88.4	19.8	1.056
15	Вода	11.05	0.00739	-	1	69.2	-	0.638
	10 г/л АФ-6 ³	0.50	0.0121	0.0121	1.7	69.2	0	-
	Вода	5.16	0.383	0.675	51.2(96 ⁴)	75.5	5.3	0.0125
	10 г/л АФ-12 ³	0.50	0.0183	0.780	2.31	75.5	6.3	-
	Вода	3.38	0.0105	-	1.43	80.1	10.9	0.446
17	Вода	9.06	0.00737	-	1	71.1	-	0.6620
	10 г/л АФ-6 ³	1.00	0.349	0.480	48	71.1	0	0.0138
	Вода	4.26	1.562	2.03	216(467 ⁴)	90.2	19.1	0.0031
	10 г/л АФ-12 ³	0.502	0.0247	2.57	2.36	92.1	21.0	0.2805
	Вода	2.67	0.0127	-	1.73	93.4	22.3	0.3827
	10 г/л АФ-12 ³	0.50	0.0119	-	1.57	93.4	22.3	0.4217
	Вода	2.30	0.00966	-	1.31	93.6	22.5	0.5053

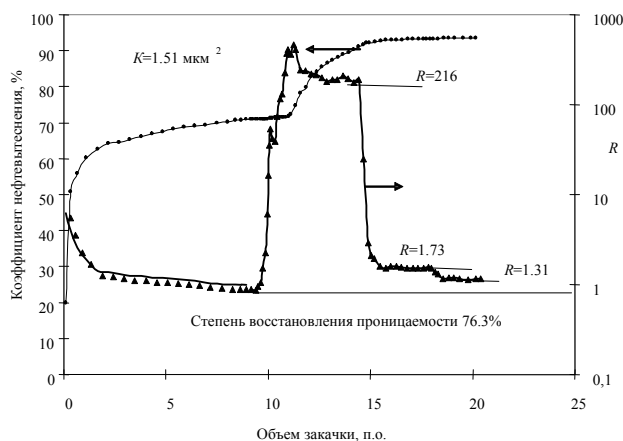
Примечания: плотность воды 1100 кг/м³; 2 – за вычетом объема закаченного растворителя; 3 – плотность растворов 1100 кг/м³; 4 – максимальные факторы сопротивления; 5 – плотность раствора 1000 кг/м³.

Характеристика моделей пласта с остаточной нефтенасыщенностью

№	Проницаемость, мкм ²			Длина, см	Нефтенасыщенность, %		Скорость фильтрации, м/сут
	по воде	по нефти с остаточной водой	по воде с остаточной нефтью		начальная	остаточная	
2	1.53	1.36	0.617	26.2	82.5	25.4	4.5
10	0.754	0.707	0.305	24.3	83.7	24.0	4.4
12	0.405	0.384	0.155	24.5	83.8	26.8	3.1
14	3.89	3.19	1.13	26.2	84.6	26.8	4.2
15	1.62	1.40	0.638	25.4	83.8	25.8	4.4
17	1.51	1.15	0.662	26.3	82.4	23.7	4.4

* – диаметр моделей пласта 31 мм.

створов АФ-6 и АФ-12 в минерализованной/пресной воде и модельную минерализованную воду Арланского месторождения (табл. 1, рис. 1).



Вода (9.06 п.о.), 1% Неонол АФ-6 (0.5 п.о.), вода (4.26 п.о.), 1% Неонол АФ-12 (0.5 п.о.), вода (2.67 п.о.), 1% Неонол АФ-12 (0.5 п.о.), вода (2.3 п.о.)

Рис. 1. Динамика вытеснения нефти и изменения проницаемости в опыте 17

Действие реагентов на проницаемость модели пласта оценивали по изменению фильтрационного сопротивления (модели пласта), как это принято при исследовании растворов полимеров и осадко-гелеобразующих веществ¹:

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

где R – фактор сопротивления;

P_i и Q_i – текущие перепад давления и расход, соответственно;

P_1 и Q_1 – установившиеся перепад давления и расход флюида при фильтрации до закачки исследуемых растворов, соответственно.

В случае установившейся фильтрации:

$$R = R_{ост.} = k_1/k_2,$$

где $R_{ост.}$ – остаточный фактор сопротивления;

k_1 и k_2 – значения проницаемости пористой среды до и после воздействия, соответственно.

Для характеристики фильтрационных свойств использовали $R_{ост.}$ и максимальный фактор сопротивления $R_{макс.}$

Степень восстановления проницаемости, %, при постоянной скорости фильтрации:

$$Cm = (k_2/k_1) \cdot 100\% = (P_i/P_1) \cdot 100\%.$$

На первом этапе эксперимента исследовали возможность разрушения модельной эмульсии «АФ-6+девонская нефть+минерализованная вода» (табл. 3). В работе использовали модельную эмульсию, заведомо большей стабильности, чем эмульсия в поровой среде, т.к. для ее приготовления использовали интенсивное перемешивание (пропеллерная мешалка, 1000 об/мин, 1 ч).

Установлено, что наиболее эффективно и быстро разрушают модельную эмульсию: соляная кислота, раствор АФ-12 в разбавленной соляной кислоте, раствор АФ-12 в пресной или минерализованной воде и маловязкий органический растворитель «Нефрас 120/200» (ТУ 38.101809-80) с высоким содержанием ароматических соединения. Соляная кислота, благодаря иону H^+ , обладает гидрофильными свойствами, что придает ей свойства деэмульгатора. Для НПАВ полученные результаты объясняются влиянием строения НПАВ и свойств раствора на гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ)⁶. В пресной воде и в присутствии кислоты оксиэтильный фрагмент АФ-12 лучше гидратируется, что повышает ГЛБ молекулы. ГЛБ маслорастворимого АФ-6 низок, поэтому даже в пресной воде и в присутствии кислоты его растворы медленно разрушают эмульсию, в то же время раствор АФ-6 в минерализованной воде модельную эмульсию не разрушает.

Таким образом, для предварительного тестирования составов для эмульсионного блокирования и деблокирования пористых сред можно опираться на исследование модельных эмульсий. Данные, приведенные в табл.1, 4 и на рис.1 показывают, что совместное действие блокирующего состава АФ-6 и минерализованной воды приводит к значительному вытеснению остаточной нефти. При этом степень вытеснения остаточной нефти и степень восстановления проницаемости увеличиваются симбатно с ростом проницаемости (рис. 2).

Таблица 3

**Разрушение модельных обратных эмульсий
«АФ-6+девонская нефть+минерализованная вода» при 20–22 °С**

Состав эмульсии	Состав раствора для разрушения эмульсии	Результат воздействия	
		после перемешивания	через 1 сут
10 мл девонской нефти + 4 г АФ-6 + 90 мл воды плотностью 1149 кг/м³	10% соляная кислота в пресной воде	мгновенное полное разрушение	-
	Раствор АФ-12 + HCl; (АФ-12 – 10 г/л, HCl – 5%, плотность раствора 1025 кг/м³)	-«-»	-
	Раствор АФ-12 + HCl + минерализованная вода (АФ-12 – 10 г/л, HCl – 5%, плотность раствора 1075 кг/м³)	-«-»	-
	Раствор АФ-12 в пресной воде (АФ-12 – 10 г/л, плотность 1000 кг/м)	быстрое разрушение	полное разрушение-
	Раствор АФ-12 в минерализованной воде (АФ-12 – 10 г/л, плотность 1100 кг/м³)	быстрое разрушение	-«-»
	Раствор АФ-6 + HCl (АФ-6 – 10 г/л, HCl – 5%, плотность 1025 кг/м³)	очень медленное разрушение	полное разрушение
	Раствор АФ-6 + HCl + минерализованная вода (АФ-6 – 10 г/л, HCl – 5%, плотность раствора 1075 кг/м³)	-«-»	-«-»
	Раствор АФ-6 (концентрация 10 г/л, плотность 1000 кг/м³)	очень медленное разрушение	полное разрушение
	Раствор АФ-6 в минерализованной воде (АФ-6 – 10 г/л, плотность 1100 кг/м³)	нет разрушения	нет разрушения
	Нефрас 120/200	быстрое разрушение	полное разрушение

Таблица 4

**Результаты исследования внутрипорового разрушения эмульсий
«АФ-6+нефть+минерализованная вода» (температура 21–23 °С)**

№	Исходная проницаемость (по воде), мкм²	Остаточный фактор сопротивления	Раствор для снятия блокады (НПАВ в воде плотностью)	Объем закачки раствора АФ-12, п.о.	Степень восстановления проницаемости, %	Степень вытеснения остаточной нефти, %
12	0.405	54.0	Аф-12 в 1000 кг/м³	0.5	58.8	13.4
10	0.754	52.4	АФ-12 в 1100 кг/м³	0.5	60.2	16.0
17	1.51	216	АФ-12 в 1100 кг/м³	0.5	57.8	77.2
				+0.5	76.3	77.9
15	1.62	51.2	АФ-12 в 1100 кг/м³	0.5	69.9	35.4
14	3.89	119	АФ-12 в 1100 кг/м³	0.5	93.5	63.1
2	1.53	50.0	Нефрас 120/200	0.4	36.2	34.7

Видимо, маслорастворимый АФ-6 не только увеличивает объем нефти, образуя эмульсию, но и делает межфазную границу «нефть/минерализованная вода» более пластичной, поэтому эмульсия способна фильтроваться через проницаемую пористую среду, т.е. в опытах наблюдается нефтевытеснение (табл. 1, 4 и рис. 1, 2). Разборка моделей пласта после опытов показала, что значительная часть пористой среды в начале модели (до 40–45 % от длины модели) практически не содержала остаточной нефти, в то время как конец модели пласта был более нефтенасыщенным, чем после вытеснения нефти водой.

В момент перехода на закачку раствора деэмульгатора (АФ-12) вытеснение нефти прекращается (рис. 1). После разрушения эмульсии де-

эмульгатором (АФ-12) происходит восстановление проницаемости для воды.

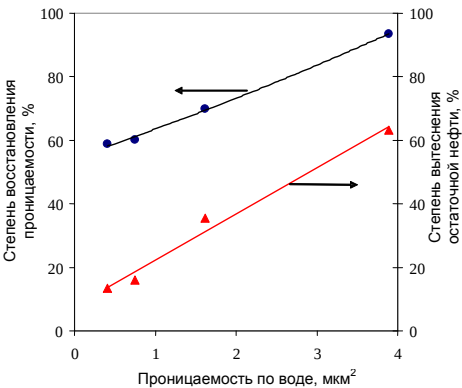


Рис. 2. Зависимость степени восстановления проницаемости и степени вытеснения статочной нефти от проницаемости

Изучение восстановления проницаемости показало следующее (табл. 4, рис. 1, 2):

1. Минерализация раствора деэмульгатора (АФ-12) мало влияет на степень восстановления проницаемости (опыты 10 и 12). По-видимому, небольшая оторочка АФ-12 в пресной воде смешивается с минерализованной водой из порового пространства и из разрушаемой эмульсии.

2. Увеличение объема (числа оторочек) раствора деэмульгатора положительно влияет на степень восстановления проницаемости (опыт 17).

3. Чем выше исходная проницаемость модели водопроводящей модели пласта, тем выше степень восстановления проницаемости и степень вытеснения остаточной нефти (табл. 4). Это связано с увеличением объема пор по мере роста проницаемости.

4. Растворитель «Нефрас 120/200» слабо восстанавливает проницаемость пористых сред.

5. Разборка моделей пласта показала, что при закачке растворов АФ-6 и АФ-12 происходит очистка части пористой среды от остаточной нефти, поэтому применение АФ-6, АФ-12 и воды в ПЗП позволит очищать пористую среду на небольшом расстоянии от забоя, определяющем приемистость, и снижать ее проницаемость за счет оттеснения остаточной нефти на большее расстояние от забоя.

Литература

1. Лозин Е.В., Хлебников В.Н. Применение коллоидных реагентов в нефтедобыче. – Уфа: изд-во БашНИПИнефть, 2003. – 236 с.
2. Ганиев И.М., Яковлев К.В., Войтов О.В. и др. Опыт применения физико-химических методов увеличения нефтеотдачи и развитие потокоотклоняющих технологий на Ванкорском месторождении. Часть 1. Планирование, применение и анализ методов увеличения нефтеотдачи // Нефтяное хозяйство. – 2021. – №9. – С. 60-64.
3. Тронов В.П., Тронов А.В. Очистка вод различных типов для использования в системе ППД. – Казань: изд-во «Фэн», 2001. – 560 с.
4. Лозин Е.В., Аржиловский А.В., Червякова А.Н., Гареев А.Г., Нурув С.Р., Сibaев Т.В. О гидродинамических последствиях массовой остановки скважин в 90-х годах XX века. // Нефтяное хозяйство. – 2018. – №6. – С.62-65.
5. Шишков А.Ю., Сваровская Н.А., Гришина И.Н., Щербань А.И., Хлебников В.Н. Применение пластовых флюидов (остаточной нефти и высокоминерализованной воды) в потокоотклоняющих технологиях повышения нефтеотдачи истощенных пластов // Труды РГУ нефти и газа. – 2022. – №4. – С.170-183.
6. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. – М.: Химия, 1982. – 752 с.

Предлагаемый подход может быть использован и для других месторождений, в которых можно превратить остаточную нефть в вязкую обратную эмульсию.

Таким образом, при последовательной закачке раствора маслорастворимого эмульгатора АФ-6 и раствора деэмульгатора (кислоты, растворов «кислота+АФ-12» и АФ-12) в ПЗП можно одновременно добиться очистки и повышения приемистости нагнетательных скважин низкотемпературных пластов с минерализованными закачиваемыми водами, что может стать основой новой технологии ОПЗ, механизм действия которой заключается в блокировании принимающих (проницаемых) интервалов пласта при закачке раствора маслорастворимого АФ-6 и минерализованной воды (создание эмульсионной блокады). Затем закачка раствора деэмульгатора (раствор АФ-12 в воде или кислоте) позволяет очистить плохо дренируемые пропластки в ПЗП и снять блокаду. Увеличение объема (числа оторочек) закаченного раствора деэмульгатора положительно влияет на степень восстановления проницаемости, т.е. в случае недостаточного восстановления проницаемости закачка деэмульгатора может быть повторена.

References

1. Lozin E.V., Khlebnikov V.N. *Primeneniye kolloidnykh reagentov v nefte dobyche* [Application of colloidal reagents in oil production]. Ufa, BashNIPIneft' Publ., 2003, 236 p.
2. Ganiyev I.M., Yakovlev K.V., Voytov O.V. i dr. *Opyt primeneniya fiziko-khimicheskikh metodov uvelicheniya nefteotdachi i razvitiye potokootklonyayushchikh tekhnologiy na Vankorskom mestorozhdenii. Chast' 1. Planirovaniye, primeneniye i analiz metodov uvelicheniya nefteotdachi* [Experience in the use of physical and chemical methods for increasing oil recovery and the development of flow-diverting technologies in the Vankor field. 1. Planning, application and analysis of methods for increasing oil recovery]. *Neftyanoye khozyaystvo* [Oil industry], 2021, no.9, pp.60-64.
3. Tronov V.P., Tronov A.V. *Ochistka vod razlichnykh tipov dlya ispol'zovaniya v sisteme PPD* [Purification of various types of water for use in the pressure maintenance system]. Kazan', Fen Publ., 2001, 560 p.
4. Lozin E.V., Arzhilovskiy A.V., Chervyakova A.N., Gareev A.G., Nurov S.R., Sibaev T.V. *O gidrodinamicheskikh posledstviyakh massovoy ostanovki skvazhin v 90-kh godakh XX veka* [On the hydrodynamic consequences of the mass shutdown of wells in the 90s of the 20th century]. *Neftyanoye khozyaystvo* [Oil industry], 2018, no.6, pp.62-65.
5. Shishkov A.Yu., Svarovskaya N.A., Grishina I.N., Shcherban' A.I., Khlebnikov V.N. *Primeneniye plastovyykh flyuidov (ostatocnoy nefi i vysokomineralizovannoy vody) v potokootklonyayushchikh tekhnologiyakh povyseniya nefteotdachi istoshchennykh plastov* [Application of formation fluids (residual oil and highly mineralized water) in flow diverter technologies for increasing oil recovery from depleted formations]. *Trudy RGU nefi i gaza* [Proceedings of the Gubkin University], 2022, no.4, pp.170-183.
6. Shenfel'd N. *Poverkhnostno-aktivnyye veshchestva na osnove oksida etilena* [Surfactants based on ethylene oxide]. Moscow, Khimiya Publ., 1982, 752 p.

Х. Г. Сеидова (к.х.н., в.н.с.), Р. П. Джафаров (в.н.с.),
Р. В. Алиева (д.х.н., проф., гл.н.с.), А. М. Дадашова (инж.)

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ C_6-C_{12} α -ОЛЕФИНОВ В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю. Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования Азербайджанской Республики,
лаборатория «Полифункциональные олигомеры и полимеры»
Республика Азербайджан, AZ1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30; email: seidovakh@gmail.com

Kh. H. Seidova, R. P. Jafarov, R. V. Alieva, A. M. Dadashova

MATHEMATICAL MODELING OF OLIGOMERIZATION PROCESSES OF C_6-C_{12} α -OLEFINS IN THE PRESENCE OF MODIFIED IONIC LIQUIDS

Y. H. Mamedaliyev's Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education
30, Khojaly ave., AZ 1025, Baku, Republic of Azerbaijan; e-mail: seidovakh@gmail.com

Оптимизированы процессы олигомеризации C_6-C_{12} α -олефинов в поли- α -олефиновые масляные фракции (ПАОМФ) в присутствии модифицированной Ti-содержащим комплексом ионной-жидкости полученной на основе диэтиламмонийхлорида и алюминий хлорида. На основании экспериментальных данных разработана регрессионная модель, отражающая влияние основных технологических факторов на показатели процесса (активность катализатора, состав олигомера). Проведен статистический анализ полученных моделей, доказана адекватность разработанных уравнений с экспериментальными данными. Найдены оптимальные значения входных переменных позволяющие определить максимальный выход ПАОМФ.

Ключевые слова: математическое моделирование; α -олефины; олигомеризация; ПАО.

The processes of oligomerization of C_6-C_{12} α -olefins into poly- α -olefin oil fractions (PAOOF) in the presence of an ionic liquid modified with a Ti-containing complex, obtained on the basis of diethylammonium chloride and aluminum chloride, have been optimized. Based on experimental data, a regression model has been developed that reflects the influence of the main technological factors on process indicators (catalyst activity, oligomer composition). A statistical analysis of the resulting models was carried out, and the adequacy of the developed equations with experimental data was proven. The optimal values of the input variables have been found to determine the maximum output of the PAOOF.

Key words: mathematical modeling; α -olefins; oligomerization; PAO.

Поли- α -олефиновые масла (ПАОМ) причисляются к IV группе по систематизации *American Petroleum Institute* (API), и получают их путем каталитической полимеризации линейных α -олефинов. Эти масла характеризуются высоким индексом вязкости и стабильностью в течение всего срока службы, не вызывают коррозию металла, не образуют нагара и отложений, проявляют высокую антиоксидантную способность, отлично смешиваются с минеральными маслами и не утрачивают своих показателей в широком температурном диапазоне. ПАОМ в основном ис-

пользуются для получения машинных всесезонных моторных и трансмиссионных масел, гидравлических жидкостей, их применяют в качестве промышленного масла для холодильников, компрессоров, прочих агрегатов, функционирующих под большой нагрузкой при высокой температуре и как моторное масло для мощных среднескоростных двигателей и тепловозов. Последние годы среди катализаторов для синтеза ПАОМ путем олигомеризации α -олефинов с экологической и экономической точки зрения огромный интерес составляют ионно-жидкостные каталитические системы¹.

Дата поступления 08.04.24

Среди концепций «зеленой химии» особо упомянуто использование ионных жидкостей (ИЖ). В настоящее время, когда вопросы, связанные с экологическими проблемами, приобрели глобальный характер, в соответствии с основными положениями «зеленой химии» применение ИЖ приобретает большое значение для снижения негативного воздействия химических веществ и процессов на здоровье человека, а также для создания альтернативных и экологически чистых реакционных сред. ИЖ имеют важные преимущества как альтернативные растворители, практически не имеющие давления паров, эффективные, рециркулируемые и легко отделяемые от продуктов реакции каталитические системы и среды. ИЖ нашли широкое применение как жидкие субстраты в широком диапазоне температур с хорошей совместимостью с органическими соединениями и металлоорганическими катализаторами. В настоящее время ИЖ используются во многих химических процессах, включая алкилирование, олигомеризацию, ацилирование и др.^{2,3}.

Исследования в области ионных жидкостей в Институте нефтехимических процессов им. акад. Ю. Г. Мамедалиева Министерства науки и образования Азербайджанской Республики (ИНХП МНОАР) были начаты под руководством покойного академика А. Г. Азизова в 2002 г. и продолжаются до настоящего времени^{4,5}.

В статье представлены сравнительные экспериментальные и теоретические результаты по олигомеризации C_6-C_{12} α -олефинов в поли- α -олефиновые масляные фракции (ПАОМФ) с применением ионно-жидкостных каталитических систем (ИЖКС).

Экспериментальная часть

Исходные мономеры и компоненты ИЖКС

α -Олефины C_6-C_{12} (гексен-1, гептен-1, октен-1, децен-1, ундецен-1, додецен-1, производства Aldrich (США)) перед использованием сушили над прокаленным Al_2O_3 или $CaCl_2$ и осушителями перегонку при атмосферном давлении.

Безводный $AlCl_3$ (производства Alfa Aesar (Германия)) хранили в инертной атмосфере в герметичных сосудах Шленка.

Диэтиламин гидрохлорид (ДЭАГХ) (производства Alfa Aesar (Германия)), используемый для получения ИЖ, сушили вакуумной перегонкой.

Титан-фенолятный комплекс (ТФ), применяемый в качестве модификатора в составе ИЖКС, был синтезирован простым одностадийным методом взаимодействия 2,6-ди-(2'6'-диизопропил-1-аминометил)-4-(1-метилциклопентил)-фенола с $TiCl_4$ ⁶. Высвобожденный в результате реакции

HCl был связан с аминной группой в фенольном кольце. Полученный *in situ* методом ТФ после удаления растворителя (бензол или толуол) представлял собой порошок коричневого цвета⁷.

Приготовление каталитической системы

Хлоралюминатные ионные жидкости (ИЖ) готовили взаимодействием $AlCl_3$ с ДЭАГХ при мольном соотношении 1.7:1. Приготовление ИЖКС, а также олигомеризацию C_6-C_{12} α -олефинов в их присутствии проводили в термостартированной стеклянной колбе в атмосфере сухого азота или аргона. С этой целью перед приготовлением катализатора колбу предварительно тщательно вакуумировали при потоке азота. Затем после охлаждения до комнатной температуры в колбу также в токе азота вводили необходимое количество ДЭАГХ и $AlCl_3$ при интенсивном перемешивании при температуре 30–35 °С в течение 10 мин. Полученная ионная жидкость представляла собой вязкую жидкость при комнатной температуре с желтоватым оттенком. Для приготовления модифицированного ионно-жидкостного катализатора в полученную ионную-жидкость добавляли заранее синтезированный ТФ при массовом соотношении ТФ:ИЖ = 0.001:1.

Проведение процессов олигомеризации

После приготовления ИЖКС проводили процессы олигомеризации. В колбу при перемешивании через капельную воронку вводили α -олефины C_6-C_{12} (каждый в отдельности). Эксперименты по олигомеризации проводились при температуре 60 °С в течение 3 ч при интенсивном перемешивании реакционной массы электромагнитной мешалкой. После прекращения олигомеризации продукты реакции отделяли от катализатора, обрабатывали 10% раствором NaOH, а затем дистиллированной водой до нейтральной реакции. После сушки непрореагировавший мономер отгоняли из полученной маслянистой части в вакууме и разделяли на олигомерную фракцию (ОФ) (н.к. 250 – к.к. 350 °С) и высококипящую масляную фракцию (ПАОМФ) (н.к. > 350 °С). Получение ПАОМФ (н.к. > 350 °С) методами ЯМР-, ИК-спектроскопии и масс-хроматографического анализа подтверждено, что продукты олигомеризации состоят преимущественно из молекул углеводородов олигоалкилнафтенного строения. В ходе гидрирования при температуре 120 °С не наблюдалось поглощение (или бывало очень незначительное поглощение) водорода. Таким образом установлено, что синтезированные масляные фракции можно использовать в качестве термостабильных синтетических масел с высоким индексом или компонентов масел без дополнительной стадии гидрирования. Результаты исследований методом гель-проникающей хрома-

тографии показали, что фракции, полученные в присутствии ИМКС, имеют узкий индекс ММР, варьирующийся в диапазоне $M_w/M_n = 1.05-1.8$. Так, $M_w = 400-650$ для олигомерной фракции (ОФ) (н.к. 250 – к.к. 350 °С) $M_n = 280-350$, а $M_w = 2600-5325$ и $M_n = 1865-4680$ для высококипящей масляной фракции (ПАОМФ) (н.к. > 350 °С). Использование модификатора ТФ приводит к увеличению молекулярной массы ($M_w = 3360-6890$; $M_n = 2385-5300$) и увеличению выхода до 8–10 % масляной фракции с температурой > 350 °С при сохранении узких показателей полидисперсности ⁸⁻¹¹.

Математические расчеты

Для определения коэффициентов уравнения была использована программа *S-plus 2000 Professional* ¹², а для решения вопроса оптимизации была использована программа *Mathlab 6.5* ¹³.

Составлена регрессионная модель процессов олигомеризации основанная на функциональную связь между параметрами процесса и дальнейшего прогнозирования.

Обсуждение результатов

Олигомеризацию α -олефинов C_6-C_{12} проводили с применением приготовленных ионно-жидкостных каталитических систем в количествах, в которых содержание $AlCl_3$ не превышало 2% мас. в пересчете на олефины. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Для разработки регрессионной модели процесса необходимо было выявить функциональную связь между параметрами процесса и использовать для дальнейшего прогнозирования процесса олигомеризации C_6-C_{12} α -олефинов в присутствии ИЖКС. Учитывая, число опытов шесть ($m=6$) и входных переменных два ($n=2$), функциональная связь представлена в виде нелинейного полинома:

$$y_k = a_0 + \sum_{i=1}^m a_i \cdot x_i + \sum_{j=1}^m a_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \sum_i a_{ii} \cdot x_i^2 \quad (1)$$

С использованием программы *S-plus 2000 Professional* определены коэффициенты уравнения (1), которая позволяет в автоматизированном виде рассчитывать данные статистического анализа: коэффициенты регрессионной модели, коэффициенты парной корреляции, а также коэффициенты квадратичного эффекта. Результаты расчетов коэффициентов представлены в табл. 2.

Чтобы проверить значимость коэффициентов уравнений регрессии, используется критерий Стьюдента:

$$t = \frac{|a_i|}{\sqrt{S_a^2}}, \quad (2)$$

где S_a^2 – дисперсия ошибки коэффициента регрессии, определяемая по формуле:

$$S_{ai} = \sqrt{\frac{S_i^2 \text{воспр}}{N}}. \quad (3)$$

Вписывая численные значения $S_1^2 \text{воспр} = 0.75$ и $S_2^2 \text{воспр} = 1.68$ в формулу (3), определили величины $S_{ai} = 0.35$ и $S_{bi} = 0.53$.

Зная численные значения S_{ai} , S_{bi} и подставляя их в формулу (2), определили расчетные значения критерии Стьюдента t для каждого коэффициента.

Расчеты показали, что все коэффициенты значимы, и уравнение (1) приобретает следующий вид:

$$y_1 = 23713.36 + 54.92x_1 - 37298.2x_2 - 34.219x_1x_2 - 0.0173x_1^2 + 14300.13x_2^2; \quad (4)$$

$$y_2 = 8091.59 + 14.98x_1 - 12256.4x_2 - 7.35x_1x_2 - 0.014x_1^2 + 4487.013x_2^2. \quad (5)$$

Гипотезу об адекватности модели (4) и (5) проверяли по критерию Фишера ⁶:

$$F = \frac{S_{ocm}^2}{S_{воспр}^2} \leq F_{табл}, \quad (6)$$

Таблица 1

Экспериментальные результаты олигомеризации C_6-C_{12} α -олефинов в присутствии ИЖКС ($T=60$ °С, ИЖКС – 4%, τ – 3 ч)						
Показатели	Мономеры					
	C ₆	C ₇	C ₈	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂
$X_{экс 1}$ – молекулярный вес мономера	84.00	98.00	112.00	140.00	154.00	168.00
$X_{экс 2}$ – концентрация Ti, моль/л	1.32	1.36	1.40	1.50	1.45	1.45
Выход ВМФ (> 350 °С):						
$Y_{экс 1}$ – Г _{олиг.} /Г _{Ti} ·Ч	93.59	93.00	93.07	105.70	104.00	100.35
$Y_{экс 2}$ – % мас.	75.10	75.00	75.50	80.00	85.00	82.00

Таблица 2

Коэффициенты регрессионной модели						
y_i	a_0	a_1	a_2	a_{12}	a_1^2	a_2^2
y_1	23713.26	54.92	-3728.2	-34.219	-0.0173	14300.13
y_2	8091.59	14.98	-12256.4	-7.35	-0.014	4487.013

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

$$S_{ост}^2 = \sum_i^N \frac{(y_i^p - y_i^э)^2}{N - l}, \tag{7}$$

где l – число значимых коэффициентов в уравнение регрессии;
 y_i^p и $y_i^э$ – расчетные и экспериментальные значения функции отклика в i -том опыте;
 N – общее количество опытов.

Подставляя численные значения в уравнение (7) получили $S_{1ост}^2 = 3.845$; $S_{2ост}^2 = 2.4$. Подставляя в уравнение (6) значения $S_{1ост}^2$ и $S_{ивоспр}^2$, получили значения $F_1 = 5.12$ и $F_2 = 1.43$ для уравнений (4) и (5).

Сравнивая найденные значения критерия F с табличными при выбранной доверительной вероятности в 95% и числах степени свободы $f_1 = 1$ и $f_2 = 2$, можно утверждать, что расчетные значения F_p меньше табличного $F_m = 19.3$. Это свидетельствует о том, что уравнение регрессии (4) и (5) адекватно описывают поверхность отклика.

Следовательно, эти уравнения могут служить статистической моделью закономерностей изменения параметров процесса, и их можно использовать при решении задачи оптимизации.

Расчеты на компьютере позволили получить различные варианты, приводящие к максимальным значениям выхода ПАОМФ.

Из результаты расчетов (табл. 3) видно, что для определения оптимальных значений входных

переменных необходимо выбрать критерий оптимизации ^{14–16}. В качестве такового была принята максимальная селективность выхода ПАОМФ не ниже 90%. В результате решения задачи оптимизации с применением программы *Mathlab 6.5* было найдено что, для мономера децен-1 (молекулярный вес 140) при концентрации Ti равное 1.43 моль/л выход составит 118.3 г_{олиг}/г_{Ti}·ч, что в процентных величинах составит 91.7%.

Таблица 3
Расчетные данные при решение задачи оптимизации процесса олигомеризации

№	Молекулярная масса мономера	Конц-я Ti, моль/л	Выход	
			Г _{олиг} /Г _{Ti} ·ч	% мас.
	$X_{расч1}$	$X_{расч2}$	$Y_{расч1}$	$Y_{расч2}$
1	84	1.32	93.29	75.88
2	98	1.36	92.63	76.04
3	112	1.4	92.62	76.84
4	140	1.42	131.7	96.7
5	140	1.43	118.3	91.7
6	140	1.435	112	87.5
7	140	1.44	107.9	85.5
8	140	1.45	100.3	84.5
9	140	1.5	105.08	82.07
10	154	1.45	103.28	87.4
11	168	1.45	99.53	84.8

Таким образом, при найденных расчетных оптимальных значениях входных переменных был поставлен контрольный эксперимент, который позволил определить выход – 120 г_{олиг}/г_{Ti}·ч, что составляет 92%. Такая сходимость говорит о приемлемости разработанной регрессивной математической модели.

Литература

1. Seidova Kh.H. Current state in the field of oligomerization and polymerization of α -olefins // Journal of Baku Engineering University.– 2022.– V.6, №1.– Pp.19-30.
2. Koutsoukos S., Philippi F., Malaret F., Welton T. A review on machine learning algorithms for the ionic liquid chemical space // Chemical Science.– 2021.– V.12.– Pp.6820-6843.
3. Zhang S. Encyclopedia of Ionic Liquids.– Berlin: Shpringer Nature, 2023.– 1361 p.
4. Akif Hamid oglu Azizov. Bibliography.– Baku: «Muallim», 2018.– 306 p.
5. 90 years of development of ICPC: from experience of the past-to projects of the future.– Baku: ELM, 2019.–764 p.
6. AZ Patent №20080048. Method for obtaining single-center catalysts for (co)polymerization of ethylene / Azizov A.G., Alieva R.V., Resulov C.Q., Bagirova Sh.R., Mammadova R.Z, Karbalieva E.S., Azizbeyli H.R, Azizov R.G., Xanmetov A.A., Kuliev B.V. // 2008.

References

1. Seidova Kh.H. [Current state in the field of oligomerization and polymerization of α -olefins]. *Journal of Baku Engineering University*, 2022, vol.6, no.1, pp.19-30.
2. Koutsoukos S., Philippi F., Malaret F., Welton T. [A review on machine learning algorithms for the ionic liquid chemical space]. *Chemical Science*, 2021, vol.12, pp.6820-6843.
3. Zhang S. [Encyclopedia of Ionic Liquids]. Berlin, Shpringer Nature Publ., 2023, 1361 p.
4. Akif Hamid oglu Azizov [Bibliography]. Baku: Muallim Publ., 2018, 306 p.
5. [90 years of development of ICPC: from experience of the past-to projects of the future]. Baku, ELM Publ., 2019, 764 p.
6. Azizov A.G., Alieva R.V., Resulov C.Q., Bagirova Sh.R., Mammadova R.Z, Karbalieva E.S., Azizbeyli H.R, Azizov R.G., Xanmetov A.A., Kuliev B.V. [Method for obtaining single-center catalysts for (co)polymerization of ethylene]. Patent AZ no.20080048, 2008.

7. AZ Patent №20130053. 2,6-di-(2,6-diisopropylphenylmethyleneamine)-4-(1-methylcyclopentyl)phenol as a ligand of a component of a catalyst for the polymerization of C₂–C₈ olefins / Azimova R.K., Zeynalova L.B., Alieva R.V., Azizov A.G., Asgerova Kh.H., Rasulov C.Q. // 2013
8. Azizov A.H., Aliyeva R.V., Seidova Kh.H., Karayeva E.M., Nazarov I.G., Abdullayeva A.M. Oligomerization and alkylation of decene-1 in the presence of chloroaluminate ionic liquids // *American Journal of Chemistry and Application*.– 2015.– №2(3).– Pp.21-26.
9. Аскерова Х.Г., Азизов А.Г., Алиева Р.В., Ахмедбекова С.Ф. Получение высоковязких олигододцен-нафthenовых масел в присутствии титансодержащих хлоралюминатных ионных жидкостей // *Технологии нефти и газа*.– 2013.– №4(87).– С.32-36.
10. Azizov A. H., Aliyeva R. V., Seidova Kh.H., Karayeva E.M., Nazarov I. G., Abdullayeva A.M. Oligomerization and alkylation decene-1 in the presence chloroaluminate ionic liquids // *American Journal of Chemistry and Application*.–2015.– V.2, №3.– Pp.21-26.
11. Azizov A.H., Aliyeva R.V., Seidova Kh.H., Jafarov R.P., Nazarov I.G., Mextiyeva B.R. Kinetic regularities of oligomerization of decene-1 in the presence of the ionic liquid of chloraluminum type // *American Journal of Chemistry and Materials Science*.– 2014.– V.1, №3.– Pp.18-23.
12. S-plus 2000 Professional Release.– Math Soft Inc. USA, 2000.
13. Matlab-6.5. The Matc Works.– Inc. All Rights Reserved, USA, 2000.
14. Бондарь А.Г. Математическое моделирование в химической технологии.– Киев: Высшая школа, 1973.– 280с.
15. Васильев Ф.П. Численные методы решения экстремальных задач.– М: Наука, 1988.– 552 с.
16. Джафаров Р.М., Расулов Ч.К., Алекперова И.И., Агамалиев З.З., Дадашева А.М., Керимова Э.С. Оптимизация процесса алкилирования фенола циклодимером изопрена в присутствии катализатора КУ-23 на установке непрерывного действия // *Мир нефтепродуктов*.– 2022.– №4.– С.16-21.
7. Azimova R.K., Zeynalova L.B., Alieva R.V., Azizov A.G., Asgerova Kh.H., Rasulov C.Q. [2,6-di-(2,6-diisopropylphenylmethyleneamine)-4-(1-methylcyclopentyl)phenol as a ligand of a component of a catalyst for the polymerization of C₂–C₈ olefins]. Patent AZ no.20130053, 2013.
8. Azizov A. H., Aliyeva R. V., Seidova Kh.H., Karayeva E.M., Nazarov I. G., Abdullayeva A.M. [Oligomerization and alkylation of decene-1 in the presence of chloroaluminate ionic liquids]. *American Journal of Chemistry and Application*, 2015, no.2(3), pp.21-26.
9. Asgerova Kh.H., Azizov A.H., Aliyeva R.V. Akhmedbekova S.F. *Polucheniye vysokovyazkikh oligododetsennafstenovykh masel v prisutstvi titansoderzhashchikh khloralyuminatnykh ionnykh zhidkostey* [Obtaining high-viscosity oligododecenenaphthenic oils in the presence of titanium-containing chloroaluminate ionic liquids]. *Tekhnologii nefiti i gaza* [Oil and Gas Technologies], 2013, no.4(87), pp.32-36.
10. Azizov A. H., Aliyeva R. V., Seidova Kh.H., Karayeva E.M., Nazarov I. G., Abdullayeva A.M. [Oligomerization and alkylation decene-1 in the presence chloroaluminate ionic liquids]. *American Journal of Chemistry and Application*, 2015, vol.2, no.3, pp.21-26.
11. Azizov A.H., Aliyeva R.V., Seidova Kh.H., Jafarov R.P., Nazarov I.G., Mextiyeva B.R. [Kinetic regularities of oligomerization of decene-1 in the presence of the ionic liquid of chloraluminum type]. *American Journal of Chemistry and Materials Science*, 2014, vol.1, no.3, pp.18-23.
12. [S-plus 2000 Professional Release]. Math Soft Inc. USA, 2000.
13. [Matlab-6.5. The Matc Works]. Inc. All Rights Reserved, USA, 2000.
14. Bondar A.G. *Matematicheskoye modelirovaniye v khimicheskoy tekhnologii* [Mathematical modeling in chemical engineering]. Kiev, Vysshaya shkola Publ., 1973, 280 p.
15. Vasil'ev F.P. *Chislennyye metody resheniya ekstremal'nykh zadach* [Numerical methods for solving extremal problems]. Moscow, Nauka Publ., 1988, 552 p.
16. Dzhafarov R.M., Rasulov Ch.K., Alekperova I.I., Agamaliev Z.Z., Dadasheva A.M., Kerimova E.S. *Optimizatsiya protsessa alkilirovaniya fenola tsiklodimerom izoprena v prisutstvii katalizatora KU-23 na ustanovke nepreryvnogo deystviya* [Optimization of the alkylation process of phenol with isoprene cyclodimer in the presence of the KU-23 catalyst in a continuous installation]. *Mir nefteproduktov* [World of Oil Products], 2022, no.4, pp.16-21.

С. Р. Сахибгареев (к.х.н., доц.)¹, А. Д. Бадикова (д.т.н., проф., зав. каф.)¹, М. Р. Султанова (асс.)¹,
А. Г. Мустафин (д.х.н., проф.)^{1,2}, А. И. Волошин (д.х.н., с.н.с.)³, Д. И. Бежан (к.х.н., доц.)¹

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОЙ ДОБАВКИ НА ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ ДЕСТРУКЦИЮ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра физической и органической химии

450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: samat.sax2014@yandex.ru

² Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, лаборатория органических функциональных материалов
450054, г. Уфа, пр. Октября, 71

³ ООО «РН-БашНИПинефть», бюро старших экспертов
450103, г. Уфа, ул. Сочинская, 12

S. R. Sakhibgareev¹, A. D. Badikova¹, M. R. Sultanova¹,
A. G. Mustafin^{1,2}, A. I. Voloshin³, D. I. Bezhan¹

INFLUENCE OF METAL COMPLEX ADDITIVE ON THERMOCATALYTIC DESTRUCTION OF HEAVY OIL RAW MATERIALS

¹ Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: samat.sax2014@yandex.ru

² Ufa Institute of Chemistry of the Ufa Federal Research Center of the RAS

71, Prospect Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia

³ LLC «RN-BASHNIPINEFT»

12, Sochinskaya Str., 450103, Ufa, Russia

Рассмотрена термокаталитическая деструкция тяжелого вакуумного газойля в присутствии новой металлокомплексной каталитической системы, где активным компонентом выступает тетрахлорферратный комплекс (NaFeCl_4) в количестве 10% мас., нанесенный на глубокодекатионированный цеолит HYmmm с иерархической структурой: микро-, мезо-, макропористый, выступающий в качестве носителя, при сравнении в эффективности термодеструкции с исходным носителем без модификации. На основе результатов экспериментальных исследований была установлена зависимость влияния металлокомплексной добавки в количестве 10% мас. к носителю на каталитическую активность и селективность каталитической системы в термодеструктивном расщеплении тяжелого вакуумного газойля на выходы целевых продуктов: низшие олефины состава $\text{C}_2\text{--C}_4$, бензиновой фракции и светлых.

Ключевые слова: бензиновая фракция; металлокомплексная добавка; низшие олефины; светлые углеводороды; термодеструктивные превращения; тетрахлорферратный комплекс; тяжелый вакуумный газойль; цеолитсодержащий носитель.

This work is devoted to the effective thermocatalytic degradation of heavy oil feedstock – heavy vacuum gasoil, in the presence of a new metal complex catalytic system, where the active component is an active tetrachloroferrate complex (NaFeCl_4) in the amount of 10% wt., applied on the deeply decationized zeolite HYmmm with hierarchical structure: micro-, meso-, macroporous, acting as a carrier, when compared in the efficiency of thermal destruction with the original carrier without modification. Based on the results of experimental studies, the dependence of the effect of metal complex additive in the amount of 10% wt. to the carrier on the catalytic activity and selectivity of the catalytic system in the thermdestructive splitting of heavy vacuum gas oil on the yields of the target products: lower olefins of $\text{C}_2\text{--C}_4$ composition, gasoline fraction and light.

Key words: gasoline fraction, heavy vacuum gas oil; light hydrocarbons; lower olefins; metal complex additive; tetrachloroferrate complex; thermal destructive transformations; zeolite-containing carrier.

Дата поступления 16.06.24

В настоящее время технология каталитического крекинга является одним из ключевых промышленных процессов для получения высокооктанового бензина, дизельного топлива и легких олефиновых углеводородов¹. Процесс каталитического крекинга особенно актуален с учетом глобальных проблем, стоящих перед нефтяной промышленностью, поскольку важны процессы глубокой конверсии углеводородного сырья^{2,3}. Не менее важным является расширение сырьевой базы процесса каталитического крекинга за счет вовлечения в деструктивно-каталитическую переработку высококипящее нефтяное сырье – тяжелые нефтяные дистилляты и нефтяные остаточные фракции^{4–6}.

В настоящее время разрабатываются и внедряются новейшие конструкции реакторов каталитического крекинга и регенераторов. А одним из главных способов модернизации данного процесса является создание новых, активных и селективных каталитических систем, позволяющих увеличить глубину конверсии нефтяного сырья и оптимизировать выходы и составы продуктов^{1,2}. Разработки последних лет относятся к созданию инновационных технологий, способных удешевить переработку тяжелого нефтяного сырья, а также сделать ее более экологичной⁷. Несмотря на многочисленные работы ведущих отечественных нефтеперерабатывающих компаний в этой области, до настоящего времени не создана простая и эффективная технология каталитического крекинга, позволяющая напрямую и эффективно перерабатывать остаточные нефтепродукты с получением высоких выходов бензиновой фракции, светлых и олефиновых углеводородов.

В этой связи модернизация и интенсификация процесса каталитического крекинга высококипящего нефтяного сырья с получением ценных целевых продуктов является крайне актуальной задачей современной отечественной нефтепереработки и на пути к достижению значимых результатов в данном направлении значительное внимание уделяется разработке новых катализаторов каталитического крекинга на основе цеолитов различных структур, хлоридов металлов щелочноземельной группы, γ - Al_2O_3 и их комбинаций с модифицирующими добавками на основе комплексов хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов с хлоридами металлов, выступающих в качестве кислот Льюиса^{8–11}.

Исследования^{7, 12–15} посвящены изучению термодеструктивных превращений высококипящего нефтяного сырья в присутствии новых модифицированных каталитических систем с получением олефиновых углеводородов состава C_2 – C_4 , углеводородов с разветвленной структурой, бензиновой фракции и светлых продуктов. Эффективность переработки высококипящего нефтяно-

го сырья обусловлена оптимальными условиями глубокого превращения исходного нефтяного сырья в потенциально ценную нефтехимическую продукцию и в то же время снижением вклада побочных реакций процесса.

Целью данной работы является исследование физико-химических характеристик опытных металлокомплексных каталитических систем – адсорбционные характеристики, термическая стабильность (дериватография); закономерностей терموкаталитической деструкции тяжелого нефтяного сырья (тяжелого вакуумного газойля) в присутствии металлокомплексной каталитической системы HYmmm с 10% хлорферратной добавкой и каталитической системы без модификации.

Материалы и методы исследования

Термокаталитическую деструкцию тяжелого вакуумного газойля проводили в присутствии двух опытных каталитических систем: металлокомплексной каталитической системы – на основе цеолитсодержащего носителя HYmmm с активной хлорферратной добавкой (NaFeCl_4) в количестве 10% мас. и каталитической системы без хлорферратной добавки (HYmmm).

Синтез активной электрофильной добавки осуществляли в лабораторном реакторе путем спекания шихты исходных безводных солей в экимолярных количествах 1:1 – хлорида натрия (NaCl) марки «хч» и хлорида железа (III) (FeCl_3) марки «ч». Для образования однородного расплава комплексной соли NaFeCl_4 выдерживали при температуре 330 ± 1 °C в течение 10–15 мин в стеклянном реакторе. В дальнейшем синтезированный хлорферратный комплекс в виде расплава наносили на предварительно прокаленный при 355 °C активный носитель в соотношении «добавка:носитель», равном 1:10.

Методы исследования физико-химических свойств каталитических систем

Равновесные адсорбционные емкости опытных каталитических систем определяли с помощью лабораторного эксикатора, где определение полного насыщения образцов каталитических систем осуществлялась парами следующих адсорбатов: вода (для определения объема микропор), бензол (макропор), или *n*-гептан (мезопор) в стандартных условиях испытаний (20 °C и давлении 1 атм). Образцы каталитических систем массой 0.2–0.3 г подвергали удалению адсорбированной влаги в муфельной печи при температуре 450 °C на протяжении 3 ч. После этого образцы в течение 30–40 с переносили в эксикатор с определенной концентрацией паров адсорбата. Время стадии полной адсорбции образцов составляла 36 ч.

Термическую стабильность опытных каталитических систем изучали на установке «Thermoscan-2», в которой масса навески образца изменяется по мере увеличения температуры. Изменение массы при изменении температуры определяли с помощью электронной системы непрерывного взвешивания. Предварительно для удаления остаточной воды в каталитических системах они выдерживались в муфельной печи при температуре 200 °С на протяжении на протяжении 1 ч. После этого отбирали навеску образца каталитической системы массой 1.0 г. Исследование проводилось в диапазоне температур от 25 до 1000 °С при скорости нагрева 1 °С/мин. Образцы каталитических систем помещались в кварцевые сосуды вместимостью 0.5 см³.

Методика термокаталитической деструкции тяжелого нефтяного сырья в проточном реакторе

Переработку тяжелого вакуумного газойля проводили на опытной лабораторной установке, оснащенной проточным реактором, объем обогреваемой зоны которого составлял 200 см³. В качестве лабораторной трубчатой печи использовали PTF 12/50/250. Предварительно разогретый тяжелый вакуумный газойль подавали в реактор с насыпным слоем каталитической системы при помощи перистальтического насоса типа РР-2-1Б. Часть газообразных продуктов термокаталитической деструкции в виде дистиллята конденсируется в системе холодильников и поступают в приемники, а несконденсированные газообразные соединения выводятся через ловушку в барабанный счетчик с жидкостным затвором (рис. 1).

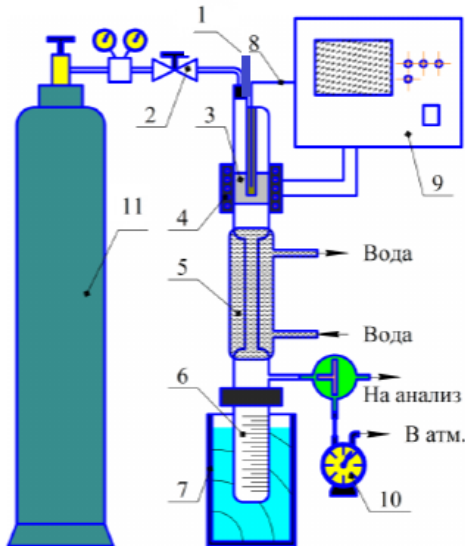


Рис. 1. Экспериментальная установка деструктивно-каталитической переработки нефтяного сырья в проточной системе: 1 – система ввода сырья; 2 – редуктор; 3 – реактор; 4 – электрическая печь; 5 – водяной холодильник; 6 – сборник дистиллята; 7 – сосуд для конденсации газообразных веществ; 8 – терморезистор;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

Идентификацию газообразных соединений и определение концентрации анализируемых компонентов осуществляли на газовом хроматографе «Хроматэк - Кристалл 5000», а состав жидких продуктов на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2020.

Обсуждение результатов

В качестве сырья для процесса каталитической конверсии использовался тяжелый вакуумный газойль с установки АВТ-5 ПАО «Башнефть-Новоил». Физико-химические показатели и его состав представлен в табл. 1. Как видно из таблицы, в составе объекта исследования доминируют соединения ароматического ряда, где их доля составляет 55.6% мас. Также состав сырья представлен значительным содержанием серосодержащих соединений – 2.5% мас.

В табл. 2 представлены характеристики образцов пористых каталитических систем.

Таблица 1
Физико-химические показатели тяжелого вакуумного газойля с установки АВТ-5 ПАО «Башнефть-Новоил»

Показатели	Значения
Внешний вид	густая жидкость
Алканы, % мас.	19.3
Арены, % мас.	55.6
Лигроин, % мас.	26.2
Массовая доля серы, % не более	2.5
Массовая доля воды, %, не более	следы
Содержание сероводорода, %	–
Массовая доля ванадия, % не более	0.001
Массовая доля механических примесей, %	следы
Условная вязкость при 50 °С, мм ² /с	1.88
Кинематическая вязкость при 50 °С, мм ² /с	8.96
Коксуемость, %, не более	0.42
Температура застывания, °С	9
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	143
Плотность при 20 °С, кг/м ³	920

Таблица 2
Характеристики пористой структуры образцов опытных каталитических систем

№ п/п	Образец	V _{микро} , см ³ /г	V _{мезо} , см ³ /г	V _{макро} , см ³ /г	D _{ср} , нм
1	НУmm	0.27	0.13	0.17	12.5
2	НУmm с 10%-ной хлорфerratной добавкой	0.22	0.13	0.29	11.5

Из табл. 2 видно, что промотирование поверхности носителя хлорфerratной добавкой приводит к незначительному уменьшению объема мик-

Экспериментальные результаты

Показатели	НУmmm с 10%-ной хлорферратной добавкой / НУmmm		
	Температура, °C		
	450	500	550
Выход газообразных продуктов, % мас., где	20.16 / 14.56	28.62 / 19.13	36.15 / 24.05
ΣC_2-C_4 олефинов, % мас.	9.98 / 5.71	15.83 / 8.33	19.78 / 10.64
ΣC_4 олефинов, % мас.	3.65 / 1.20	6,11 / 2.17	7.25 / 2.87
Выход жидких продуктов, % мас., в том числе:			
выход светлых н.к. 350 °C,	82.81 / 83.84	69.48 / 79.04	61.73 / 73.79
% мас.	68.53 / 60.37	60.17 / 53.26	57.42 / 53.93
выход бензиновой фракции	45.10 / 39.05	43.29 / 35.40	43.16 / 40.51
Кокс, % мас.	1.66 / 1.60	1.90 / 1.83	2.12 / 2.16

ропор на 0.05 см³/г, объем мезопор при этом не изменяется, а объем макропор увеличивается на 0.12 см³/г по сравнению с исходным носителем.

На рис. 2 представлены результаты дериватографического анализа каталитических систем.

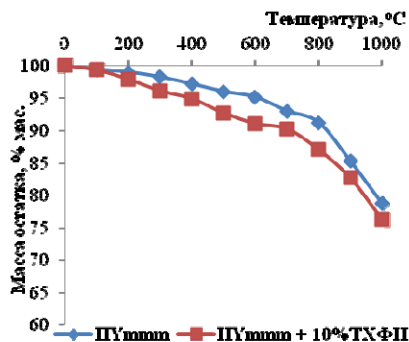


Рис. 2. Дериватограммы образцов каталитических систем

Результаты исследования термической стабильности опытных каталитических систем показали, что в высокотемпературных условиях модифицирующая хлорферратная добавка удерживается на поверхности цеолитсодержащего носителя и не приводит к значительной потере массы, металлокомплексная каталитическая система обладает высокой термической стабильностью и устойчивостью до 1000 °C, а отклонение потери массы промотированной каталитической системы по сравнению с исходным носителем не превышает 3.0% мас.

Для оценки влияния хлорферратной добавки на эффективность и селективность термокатали-

тической деструкции тяжелого вакуумного газойля проведены экспериментальные исследования в присутствии каталитической системы без модификации и с 10%-ной хлорферратной добавкой (температура – 450–550 °C, объемная скорость подачи сырья – 2 ч⁻¹) (табл. 3). Результаты свидетельствуют о том, что хлорферратная добавка способствует к более глубокой конверсии тяжелого нефтяного сырья с получение высоких выходов целевых продуктов. Так, при температуре 550 °C выходы олефинов состава C₂–C₄ при использовании каталитической системы НУmmm с 10%-ной хлорферратной добавкой составляют 19.78% мас., а без модификации – 10.64% мас. Выходы светлых и бензиновой фракции также преобладают при использовании металлокомплексной каталитической системы во всем температурном интервале (450–550 °C). Образование коксовых отложений на поверхности обеих опытных каталитических систем находится в пределах 1.60–2.16 % мас.

Таким образом, разработанная металлокомплексная каталитическая система – НУmmm с 10%-ной хлорферратной добавкой проявила исключительную активность и селективность при термокаталитической деструкции тяжелого нефтяного сырья в условиях каталитического крекинга (при сравнении с исходным немодифицированным образцом каталитической системы) с получением высоких выходов газообразных углеводородов, олефинов состава C₂–C₄, светлых и бензиновой фракции.

Литература

1. Гурьевских С.Ю., Глазов А.В., Короткова Н.В. Новые горизонты развития катализаторного производства // Нефтепереработка и нефтехимия.– 2015.– №8.– С.36-37.
2. Ebrahimi A.A., Tarighi S., Ani A.B. Experimental and Kinetic Study of Catalytic Cracking of Heavy Fuel Oil Over E-CAT/MCM-41 // Catalyst. Kinetics and Catalysis.– 2016.– V.57.– Pp.610-616.
3. Minsker K.S., Ivanova S.R., Biglova R.Z. Complexes of metal chlorides with proton donors – promising

1. Guryevskikh S.Yu., Glazov A.V., Korotkova N.V. *Novye gorizonty razvitiya kataliticheskogo proizvodstva* [New horizons for the development of catalytic production]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2015, no.8, pp.36-37.
2. Ebrahimi A.A., Tarighi S., Ani A.B. [Experimental and Kinetic Study of Catalytic Cracking of Heavy Fuel Oil Over E-CAT/MCM-41]. *Catalyst. Kinetics and Catalysis*, 2016, vol.57, pp.610-616.
3. Minsker K.S., Ivanova S.R., Biglova R.Z. [Complexes of metal chlorides with proton donors – promising

References

- polyfunctional catalysts for electrophilic processes // Russ. Chem. Rev. – 1995. – V.64, №5. – Pp.429-444.
4. Конторович А.Э., Эдер Л.В. Новая парадигма стратегии развития сырьевой базы нефтедобывающей промышленности Российской Федерации // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2015. – №5. – С.8-17.
 5. 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 // Баш. хим. ж. – 2022. – Т.29, №3. – С.78-83.
 6. Avbenake O.P., Al-Hajri R.S., Jibril B.Y. Catalytic upgrading of heavy oil using NiCo/ γ -Al₂O₃ catalyst: Effect of initial atmosphere and water-gas shift reaction // Fuel. – 2019. – V.235. – Pp.736-743.
 7. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. – Уфа: Гилем, 2002. – 627 с.
 8. Сахибгареев С.Р., Цадкин М.А., Бадикова А.Д., Султанова М.Р. Расщепление мазута на хлорферратном катализаторе // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2023. – №9. – С.7-9.
 9. 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.
 10. Ахмадова Х.Х., Мадаева А.Д. Первые исследования по применению катализаторов в процессе крекинга // История и педагогика естествознания. – 2023. – №3-4. – С.29-33.
 11. Сахибгареев С.Р., Цадкин М.А., Бадикова А.Д., Гумерова Э.Ф., Бикбулатов Ш.Н. Расщепление тяжелого вакуумного газойля на цеолитсодержащем // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2022. – №6. – С.15-18.
 12. Chalov K.V., Lugovoy Yu.V., Doluda V.Yu., Sidorov A.I., Sulman M.G., Kosivtsov Yu.Yu., Tkachenko O.P., Sulman E.M. Influence of metal chlorides on oil-slime thermocatalytic processing // Chem. Eng. J. – 2014. – V.238. – Pp. 219- 226.
 13. Guisnet M., Gnep N.S., Aittaleb D., Doyemet Y.J. Conversion of light alkanes into aromatic hydrocarbons: VI. Aromatization of C₂–C₄ alkanes on H-ZSM-5 – Reaction mechanisms // Appl. Catal. A Gen. – 1992. – V.87, №2. – Pp. 255-270.
 14. Hou X., Zhao L., Zhenzhou M., Bochong M., Chen F., Tingting C. Effects of Operating Conditions on the Catalytic Performance of HZSM-5 Zeolites in n-Pentane Cracking // China Petroleum Processing and Petrochemical Technology. – 2021. – V.23, №1. – Pp. 67-75.
 15. Сахибгареев С.Р., Бадикова А.Д., Цадкин М.А., Султанова М.Р., Магсумова Л.Ф. Термокаталитическая деструкция мазута в присутствии хлорферратного катализатора // Баш. хим. ж. – 2023. – Т.30, №3. – С.58-63.
 4. Kontorovich A.E., Eder L.V. *Novaya paradigma strategii razvitiya syr'yevoy bazy nefte dobyvayushchey promyshlennosti Rossiyskoy Federatsii* [A new paradigm for the development strategy of the raw material base of the oil industry of the Russian Federation]. *Mineral'nye resursy Rossii. Ekonomika i upravleniye* [Mineral Resources of Russia. Economics and management], 2015, no.5, pp.8-17.
 5. Sakhibgareev S.R., Tsadkin M.A., Badikova A.D., Bikbulatov S.N., Matyushkin S.N., Novikova V.D. Kataliticheskaya konversiya mazuta na modifitsirovannom metallokhloridnom katalizatore [Catalytic conversion of fuel oil on a modified metal chloride catalyst]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2020, no.3, pp.78-83.
 6. Avbenake O.P., Al-Hajri R.S., Jibril B.Y. [Catalytic upgrading of heavy oil using NiCo/ γ -Al₂O₃ catalyst: Effect of initial atmosphere and water-gas shift reaction]. *Fuel*, 2019, vol.235, pp.736-743.
 7. Akhmetov S.A. *Tekhnologiya glubokoy pererabotki nefi i gaza* [Technology of deep processing of oil and gas: a textbook for universities]. Ufa, Gilem Publ., 2002, 627 p.
 8. Sakhibgareev S.R., Tsadkin M.A., Badikova A.D., Sultanova M.R. *Rasshchepleniye mazuta na khlorferratnom katalizatore* [Fuel oil splitting on a chloroferrate catalyst]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and oil refining chemistry], 2023, no.9, pp.7-9.
 9. Badikova A.D., Tsadkin M.A., Sakhibgareev S.R., Gumerova E.F., Rullo A.V. *Kataliticheskii kreking mazuta na tseolitsoderzhashchem 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.
 10. Akhmadova H.H., Madayeva A.D. *Pervyye issledovaniya po primeneniyu katalizatorov v protsesse krekinga* [First studies on the use of catalysts in the cracking process]. *Istoriya i pedagogika estestvoznaniya* [History and pedagogy of natural science], 2023, no.3-4, pp.29-33.
 11. Sakhibgareev S.R., Tsadkin M.A., Badikova A.D., Gumerova E.F., Bikbulatov Sh.N. *Rasshchepleniye tyazhologo vakuumnogo gazoylya na tseolitsoderzhashchem* [Splitting of heavy vacuum gas oil on zeolite-containing oil]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2022, no.6, pp.15-18.
 12. Chalov K.V., Lugovoy Yu.V., Doluda V.Yu., Sidorov A.I., Sulman M.G., Kosivtsov Yu.Yu., Tkachenko O.P. [Influence of metal chlorides on oil-slime thermocatalytic processing]. *Chem. Eng. J.*, 2014, vol.238, pp. 219- 226.
 13. Guisnet M., Gnep N.S., Aittaleb D., Doyemet Y.J. [Conversion of light alkanes into aromatic hydrocarbons: VI. Aromatization of C₂–C₄ alkanes on H-ZSM-5 – Reaction mechanisms]. *Appl. Catal. A Gen.*, 1992, vol.87, i.2, pp.255-270.
 14. Hou X., Zhao L., Zhenzhou M., Bochong M., Chen F., Tingting C. [Effects of Operating Conditions on the Catalytic Performance of HZSM-5 Zeolites in n-Pentane Cracking]. *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, 2021, vol.23, is.1, pp.67-75.
 15. Sakhibgareev S.R., Badikova A.D., Tsadkin M.A., Sultanova M.R., Magsumova L.F. *Termokataliticheskaya destruktziya mazuta v tekhnologii khlorferratnogo katalizatora* [Thermocatalytic destruction of fuel oil in the technology of chloroferrate catalyst]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2023, vol.30, no.3, pp.58-63.

О. Р. Латыпов (д.т.н., проф., зав.каф.)¹, С. А. Ямщикова (к.т.н., доц.)¹, А. В. Антонов (гл. техн.)²,
Р. Р. Даминев (д.т.н., проф.)¹, Д. Р. Латыпова (к.т.н., доц.)¹, И. С. Туркин (зам. ген. дир.)²

СОВРЕМЕННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ В НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра «Материаловедение и защита от коррозии»

450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: o.r.latypov@mail.ru

² ООО «УралЭнергоРесурс»

455000, г. Магнитогорск, пр. Metallurgov, 12; e-mail: info@uer74.ru

O. R. Latypov¹, S. A. Yamshchikova¹, A. V. Antonov²,
R. R. Daminev¹, D. R. Latypova¹, I. S. Turkin²

APPLICATION OF POWDER PAINT MATERIALS IN THE OIL AND GAS INDUSTRY

¹ Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: info@rusoil.net

² LLC «UralEnergResurs»

12, Prospekt Metallurgov Str., 455000, Magnitogorsk, Russia; e-mail: info@uer74.ru

Рассматриваются состав, основные свойства и возможность применения порошковых лакокрасочных материалов для защиты нефтегазового оборудования, эксплуатирующегося в агрессивных средах, от коррозии. Показано, что наибольшее применение в порошковых красках получили полимеры-термопласты кристаллической и аморфной структуры и реакционноспособные олигомеры-реактопласты. Основным достоинством термопластов, применяемых в качестве пленкообразователей, является стабильность композиций, получаемых на их основе, возможность эксплуатации после формирования покрытий в течение нескольких минут и всеобщая доступность. Экологичность и относительно невысокая стоимость термопластов, например на основе полиолефинов, позволяет применять их в качестве антикоррозионных покрытий для защиты нефтегазовых объектов.

Ключевые слова: адгезионная прочность; гигроскопичность; дисперсность; краски; насыпная плотность; пленкообразователь; порошковые лакокрасочные материалы; псевдооживление; стабилизаторы; сыпучесть; термопластичное покрытие; электризация.

The article discusses the composition, basic properties and possibility of using powder paints and varnishes for corrosion protection of oil and gas equipment operating in aggressive medium. The basis of powder paints and varnishes are film formers – polymeric materials, oligomers and monomers. The most widely used thermoplastic polymers of crystalline and amorphous structure and reactive oligomers-thermosets are used in powder paints. The main advantage of thermoplastics used as film formers is the stability of compositions obtained from them, the ability to operate after coating formation within a few minutes, and universal availability. The environmental friendliness and relatively low cost of thermoplastics, for example those based on polyolefins, allow them to be used as anti-corrosion coatings to protect oil and gas facilities.

Key words: adhesive strength; bulk density; dispersion; electrification; film former; flowability; fluidization; hygroscopicity; paints; powder paints and varnishes; stabilizers; thermoplastic coating.

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «УГНТУ» в рамках комплексного проекта по теме «Разработка состава многофункциональных покрытий на основе полиолефинов, технологии их производства и нанесения на стальные и бетонные поверхности для обеспечения коррозионной стойкости выпускаемого оборудования и конструкций» на основании договора от 21.10.2022 №13/ИЦ-88-22 о предоставлении субсидии в соответствии с постановлением Правительства Российской Федерации от 09.04.2010 №218.

The work was carried out at the Ufa State Petroleum Technological University as part of a comprehensive project on the topic «Development of the composition of multifunctional coatings based on polyolefins, the technology of their production and application to steel and concrete surfaces to ensure corrosion resistance of manufactured equipment and structures» on the basis of the agreement dated 10.21.2022 No.13/IC-88-22 on the provision of a subsidy in accordance with the Decree of the Government of the Russian Federation dated 04.09.2010 No.218.

Порошковые лакокрасочные материалы (ПЛКМ) представляют собой многокомпонентные дисперсные системы, которые состоят из твердых частиц – пленкообразователей, модификаторов и пигментов. Непигментированные ПЛКМ называют лаками, а пигментированные – красками. К порошковым краскам, также как и к жидким, предъявляются требования, к основным из которых относят способность покрывать поверхность тонким слоем и возможность формирования покрытий, обладающих необходимыми для эксплуатации свойствами¹. Несмотря на сходство по составу с жидкими красками (растворы и дисперсии), ПЛКМ, в отличие от них, имеют твердое строение частиц с разделяющей их дисперсной средой воздухом, что делает их технически, экологически и экономически выгодными в применении. Поэтому порошковые краски можно условно отнести к материалам с сухим остатком, близким к 100%. К тому же для порошковых красок не требуется герметичной тары, что значительно облегчает их транспортировку и хранение².

Появление ПЛКМ способствовало разработке новых технологичных методов нанесения их на поверхность. Такие традиционные методы, как окраска кистью, воздушным и безвоздушным распылением, облив, окунание, применяемые для жидких красок, непригодны для нанесения порошковых. Поэтому для нанесения ПЛКМ нашли себя такие методы, как погружение в «псевдооживленный» слой, электростатическое распыление и газопламенное напыление. Это связано с тем, что ПЛКМ формируют покрытия при нагревании.

В настоящее время порошковые краски классифицируют по химическому признаку, типу пленкообразователя и назначению покрытия. По химическому признаку ПЛКМ разделяют на две группы по пленкообразователям: материалы на основе термопластичных и термореактивных пленкообразователей. Термопластичные ПЛКМ образуют покрытия без протекания химических превращений, главным образом за счет сплавле-

ния частиц и охлаждения полимерных расплавов. Состав образующихся при этом пленок соответствует составу исходного материала, они термопластичны, т.е. обладают обратимыми свойствами при повторном нагревании. Термореактивные краски, наоборот, формируют покрытия за счет сплавления частиц и протекания последующих химических превращений. Химический состав покрытий из таких красок существенно отличается от своего первоначального, покрытия являются необратимыми и неплавкими³.

Главными свойствами порошковых красок, которые определяют область эксплуатации покрытий из них, являются гигроскопичность, дисперсный состав, насыпная плотность, слеживаемость, сыпучесть, пластичность, а также по отношению к технологии: распыляемость, способность к псевдооживлению, электризуемость, и др.

Одним из наиболее важных свойств ПЛКМ является дисперсный состав. В результате анализ литературных источников выявили, что размер частиц порошковой краски обычно колеблется от 5 до 350 мкм, то есть эти краски являются полидисперсными. Дисперсность влияет на выбор способа нанесения красок на поверхность. Так, порошки с диаметром частиц до 100 мкм обычно наносят электростатическим напылением или «в облаке» заряженных частиц. Грубодисперсные порошки легче псевдооживаются, обладают меньшей слеживаемостью, и их используют в аппаратах с кипящим слоем. В то же время грубодисперсные порошки образуют более толстые покрытия, при этом значимую роль оказывает полидисперсность красок. Например, полидисперсные порошки более склонны к пылению и сепарации в процессе перевода их в аэрозольное состояние. Присутствие крупных частиц и агрегатов в составе краски приводит к появлению дефектов покрытия – «шагрени» (волнистость), кратеров и т. д.⁴.

Одним из требований к порошковым краскам является сыпучесть. На данное свойство влияют форма и размер частиц, степень электриза-

ции, шероховатость их поверхности, температура и влажность. Наиболее сыпучими являются краски со сферической формой частиц, т.к. они имеют меньший коэффициент внутреннего трения. С уменьшением температуры и размера частиц, а также с повышением влажности сыпучесть резко падает. Однако применение пленкообразователей с более высокими значениями температуры стеклования, получения порошков с изометрическими частицами, введение в порошки целевых добавок (аэросила, пирогенного кремнезема и др.) позволяет значительно улучшить сыпучесть ПЛКМ и красок из них ⁵.

ПЛКМ весьма гигроскопичны, это связано с их высокой (от 10 до 100 м²/г) удельной поверхностью. Высокая гигроскопичность также способствует снижению сыпучести порошковой краски, ухудшению электрических показателей, которые нарушают эффективное нанесение термопластичного покрытия. Такое свойство имеет строгие критерии: содержание влаги в зависимости от материала не должно превышать 0.5–3 %. Гигроскопичность сырья и краски можно контролировать путем их хранения в водонепроницаемой таре и сухих помещениях. Однако при насыщении порошковой краски влагой ее можно просушить с помощью нагрева до температуры не выше 50 °С ⁵.

Одной из массовых и объемных характеристик ПЛКМ является насыпная плотность. Обычно у промышленных порошковых красок она находится в пределах от 200 до 800 кг/м³. Данное свойство зависит материала, состава красок, степени их полидисперсности, формы и шероховатости частиц. Пигментированные ПЛКМ обладают более высокой меньшей насыпной плотностью, чем непигментированные. Насыпную плотность красок, которая увеличивается с возрастанием содержания пигментов, наполнителей, а также их плотности, можно определить весовым методом с помощью волюметра ⁶.

Способность к псевдооживлению зависит от структуры и свойств порошкового материала и способствует образованию эффективного кипящего слоя. Так мелкодисперсные и сильно увлажненные рыхлые порошки плохо плавятся или «кипят» при продувании через них воздуха. При этом для плавкости важно укрупнение частиц, уменьшение их шероховатости, выравнивание их формы, снижение влажности краски ⁷.

Частицы порошка зачастую являются диэлектриками, и во время их изготовления, подготовки и производства краски приобретают электрические заряды, т.е. получают способность к электризации. Величина приобретенного заряда зависит от природы пленкообразователя, размера

частиц, влажности воздуха, интенсивности и вида механического воздействия ⁸. При этом более мелкие частицы дольше сохраняют заряд, т.е. сильнее электризуются. Наиболее электризуются частички поливинилбутеральных, эпоксидных, эпоксидно-полиэфирных и полиэтиленовых красок, что облегчает их наносить методом электростатического напыления. Способность к электризации также оказывает влияние на другие свойства порошка – снижаются сыпучесть и насыпная плотность ⁵.

Основой порошковых полимерных красок, которые определяют свойства покрытий, являются пленкообразователи, состоящие из полимеров или олигомеров ⁹. Как известно, полимеры при производстве ПЛКМ необходимо перевести в форму, пригодную для переработки, например, в вид более или менее низковязких жидкостей путем приготовления органических или водных растворов и дисперсий. Но лучший с точки зрения экологичности и экономичности способ – это образование аэрозолей. Для улучшения нанесения пленкообразователи измельчаются до порошкообразного состояния различными методами, которые позволяют сохранить их стабильность в условиях хранения и перехода в псевдооживленное состояние (образуются стабильные аэрозоли) ¹⁰.

Свойства пленкообразователей зависят от их молекулярной массы. В производстве красок получили распространение полимеры, олигомеры и мономеры, например, полимеры-термопласты кристаллической и аморфной структуры и реакционноспособные олигомеры-реактопласты.

Основным достоинством термопластов, применяемых в качестве пленкообразователей, является стабильность композиций, получаемых на их основе, возможность эксплуатации после формирования покрытий в течение нескольких минут и всеобщая доступность. Но, к сожалению, покрытия из термопластов обладают низкой адгезионной прочностью, в связи с чем требуют применения специальных адгезивов в своем составе.

За счет низкой вязкости расплавов из реактопластов образуются более тонкие неплавкие и нерастворимые покрытия с хорошим декоративным внешним видом, которые обладают повышенной адгезионной прочностью. Однако промышленные составы на реактопластах, в отличие от термопластов, обладают более продолжительным временем отверждения и формирования покрытий, токсичностью, низкой стабильностью исходных компонентов, которая зависит от их реакционной способности. В России до сих пор отдается предпочтение термореактивным пленкообразователям (по сравнению с термопластичными

ми) из-за комплекса ценных свойств получаемых из них покрытий (хорошая адгезия, высокая химическая и термическая стойкость) и более низкой температуре их формирования⁵.

Для производства покрытий из химически отверждающихся пленкообразователей очень важно сбалансированное соотношение средней молекулярной массы и удельной функциональности, температуры стеклования, а также реакционной способности. Полимер, применяемый в качестве пленкообразователя, при расплавлении в экструдере не должен образовывать полимерную сетку до завершения реакции отверждения, спекаться и создавать агломераты при хранении. Наиболее целесообразно в качестве пленкообразователей для ПЛКМ применять аморфные полимеры с температурой стеклования 40–50 °С и высокой молекулярной массой, которые содержат функциональные группы, способствующие отверждению при высокой температуре¹¹.

Название полимера или олигомера, входящего в состав пленкообразователей, позволяет их классифицировать¹². Наиболее часто применяются полиэфирные, эпоксидные и гибридные составы пленкообразователей, реже полиакрилатные, полиуретановые¹³.

По нашему мнению, для массового производства и применения в нефтегазовой отрасли представляют интерес покрытия на основе термопластичных преобразователей. Они обладают свойством обратимого плавления, т.е. при нагревании выше температуры своего плавления с легкостью образуют расплав на поверхности, превращающийся после охлаждения в сплошное покрытие.

При производстве термопластичных покрытий очень важен температурный диапазон размягчения пленкообразователя: низкая температура способствует более высокой вязкости расплава, предопределяющей трудность формирования тонких покрытий (менее 100 мкм), повышенная температура способствует коксованию полимера. Низкая исходная адгезия термопластичных пленкообразователей приводит к необходимости использования специальных добавок, повышающих адгезионную прочность¹¹. Нестабилизированные покрытия неатмосферостойки, склонны к старению и растрескиванию. Также затраты при производстве порошковых красок и покрытий из них на основе термопластичных пленкообразователей выше, чем при производстве жидких лакокрасочных материалов. Это, в первую очередь, связано с особенностью размола при охлаждении, в связи с чем появляется необходимость использования специальных криомельниц, а также из-за большей толщины получаемых покрытий увеличивается расход краски. Несмотря на недостатки, покрытия

на термопластичных преобразователях рекомендуются к применению в качестве противокоррозионных, химически стойких, антифрикционных, электроизоляционных и др., где нет возможности использовать термореактивные покрытия.

В качестве пленкообразователей для производства термопластичных порошковых полимерных красок в основном применяют полиэтилен, поливинилхлорид, полиамиды, сополимеры этилена с винилацетатом, насыщенные полиэферы¹⁴.

Наиболее выгодны порошковые полимерные краски на основе полиэтилена. Доступное и дешевое сырье в России предрасполагает в итоге к их широкому распространению в различных отраслях промышленности. Такие покрытия можно наносить на металлическую поверхность на установках «псевдооживленного» слоя при температуре 240–250 °С. Для высоколегированных сталей рекомендуется предварительная химическая или термическая обработка или грунтование поверхности.

Полученные при правильной рецептуре покрытия имеют хорошую адгезию, они эластичные, стойкие к воздействию воды и атмосферы¹⁴.

Таким образом, аналитические исследования современных тенденций производства лакокрасочных материалов показали значительные преимущества ПЛКМ. Если при составлении рецептуры порошковой краски не были учтены все обстоятельства ее будущего применения, снижается эффективность ее использования, в то время как стабилизированные полимерные композиции обладают массой преимуществ.

Такие покрытия имеют хорошую адгезию, они эластичные, стойкие к воздействию воды и атмосферы, и могут применяться в качестве противокоррозионных, химически стойких, антифрикционных, электроизоляционных.

Высокое химическое сопротивление полиэтилена расширяет область применения ПЛКМ в нефтегазовой отрасли. На кафедре «Материаловедение и защита от коррозии» совместно с ООО «УралЭнергоРесурс» разрабатываются новые рецептуры порошковой полимерной краски на основе полиолефинов и термопластичное покрытие из нее, которое можно использовать как самостоятельный материал для нанесения на металлическую поверхность нефтегазового оборудования и трубопроводов, а также в качестве ремонтного состава для уже эксплуатирующихся покрытий заводского нанесения, например, для восстановления дефектов покрытий из экструдированного полиэтилена на поверхности магистральных трубопроводов.

Литература

1. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. – СПб.: Химиздат, 2010. – 448 с.
2. Шишонов М.В. Современные полимерные материалы. – Минск: Высшая школа, 2017. – 273 с.
3. Мюллер Б., Пот У. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур. – М.: Пэинт-Медиа, 2007. – 234 с.
4. Бондарь М.А. Латыпов О.Р., Бугай Д.Е. Разработка состава интеллектуального покрытия для защиты от коррозии оборудования нефтепереработки // Инженерная физика. – 2023. – №7. – С.3-6.
5. Прокопчук Н.Р., Шутова А.Л., Казаков П.П. Химия и физика пленкообразующих веществ. – Минск: БГТУ, 2014. – 365 с.
6. Крыжановский В.К., Бурлов В.В. Прикладная физика полимерных материалов. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. гос. технол. ин-та (техн. ун-та), 2001. – 261 с.
7. Наумова Л.Н., Ватаман В.Ю., Сущенко Н.А., Гетманов С.Н. Разработка компонентного состава порошковой краски с антистатическими свойствами на основе полиэфирной смолы // Вестник Сыктывкарского университета. Серия 2: Биология. Геология. Химия. Экология. – 2023. - № 2 (26). - С. 54-69.
8. Галыгин В.Е., Баронин Г.С., Таров В.П., Завражин Д.О. Современные технологии получения и переработки полимерных и композиционных материалов. – Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. – 180 с.
9. Барабанов С.Н., Карасева Т.Е. Исследование технологии напыления полимерных порошковых красок, полученных электростатическим способом // Научные вести. – 2023. – №11(64). – С.61-66.
10. Яковлев А.Д. Актуальные вопросы технологии порошковых лакокрасочных материалов и покрытий // Лакокрасочные материалы. – 2004. – №4. – С.2-24.
11. Кухта Т.Н., Прокапчук Н.Р. Пленкообразователи порошковых красок и их отвердители // Труды БГТУ. – 2018. – Серия 2, №1. – С.40-52.
12. Stoye D., Freitag W. Paints, coatings and solvents. – New York: Basel: Cambridge; Tokyo: Wiley-VCH, 1998. – 423 p.
13. Яковлев А.Д. Современные порошковые лакокрасочные материалы // Лакокрасочные материалы. – 2004. – №1-2. – С.2-24.
14. Spyrou E. Powder Coatings. Chemistry and Technology. – Vincentz Network, 2012. – 380 p.

References

1. Yakovlev A.D. *Khimiya i tekhnologiya lakokrasochnykh pokrytiy* [Chemistry and technology of paint and varnish coatings]. Saint-Petersburg, Khimizdat Publ., 2010, 448 p.
2. Shishonok M.V. *Sovremennye polimernye materialy* [Modern polymer materials]. Minsk, Vysshaya Shkola Publ., 2017, 273 p.
3. Myuller B., Pot U. *Lakokrasochnye materialy i pokrytiya* [Paints and varnishes and coatings. Principles of formulation]. Moscow, Paint-Media Publ., 2007, 234 p.
4. Bondar M.A. Latypov O.R., Bugai D.E. *Razrabotka sostava intellektual'nogo pokrytiya dlya zashchity ot korrozii oborudovaniya neftepererabotki* [Development of an intelligent coating composition for corrosion protection of oil refining equipment]. *Inzhenernaya fizika* [Engineering Physics], 2023, no.7, pp.3-6.
5. Prokopchuk N.R., Shutova A.L., Kazakov P.P. *Khimiya i fizika plenkoobrazuyushchikh veshchestv* [Chemistry and physics of film-forming substances]. Minsk, BSTU Publ., 2014, 365 p.
6. Kryzhanovsky V.K., Burlov V.V. *Prikladnaya fizika polimernykh materialov* [Applied physics of polymer materials]. Saint-Petersburg, SPSIT(TU) Publ., 2001, 261 p.
7. Naumova L.N., Vataman V.Yu., Sushchenko N.A., Getmanov S.N. *Razrabotka komponentnogo sostava poroshkovoy kraski s antistaticheskimi svoystvami na osnove poliefirnoy smoly* [Development of the component composition of powder paint with antistatic properties based on polyester resin]. *Vestnik Syktyvskarskogo universiteta. Seriya 2: Biologiya. Ekologiya. Khimiya. Ekologiya* [Bulletin of Syktyvkar University. Episode 2: Biology. Geology. Chemistry. Ecology], 2023, no.2 (26), pp.54-69.
8. Galygin V.E., Baronin G.S., Tarov V.P., Zavrazhin D.O. *Sovremennyye tekhnologii polucheniya i pererabotki polimernykh i kompozitsionnykh materialov* [Modern technologies for the production and processing of polymer and composite materials]. Tambov, TSTU Publ., 2012, 180 p.
9. Barabanov S.N., Karaseva T.E. *Issledovaniye tekhnologii napyleniya polimernykh poroshkovykh krasok, poluchennykh elektrostaticheskim sposobom* [Study of the technology of spraying polymer powder paints obtained by electrostatic method]. *Nauchnyye vesti* [Scientific news], 2023, no.11(64), pp.61-66.
10. Yakovlev A.D. *Aktual'nyye voprosy tekhnologii poroshkovykh lakokrasochnykh materialov i pokrytiy* [Current issues in the technology of powder paints and coatings]. *Lakokrasochnyye materialy* [Paints and varnishes], 2004, no.4, pp.2-24.
11. Kukhta T.N., Prokapchuk N.R. *Plenkoobrazovateli poroshkovykh krasok i ikh otverditeli* [Film formers of powder paints and their hardeners]. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2018, Ser.2, no.1, pp.40-52.
12. Stoye D., Freitag W. [Paints, coatings and solvents]. New York, Basel, Cambridge, Tokyo, Wiley-VCH, 1998, 423 p.
13. Yakovlev A.D. *Sovremennyye poroshkovyye lakokrasochnyye materialy* [Modern powder paints and varnishes]. *Lakokrasochnyye materialy* [Paints and varnishes], 2004, no.1-2, pp.2-24.
14. Spyrou E. [Powder Coatings. Chemistry and Technology]. Vincentz Network, 2012, 380 p.

В. Н. Гусаков (к.х.н., с.н.с.), В. Р. Ахметова (д.х.н., проф., зав. лаб.)

ПИРИДИНСОДЕРЖАЩИЙ ЭКСПРЕСС-ТЕСТ ДЛЯ КАЧЕСТВЕННОГО ОБНАРУЖЕНИЯ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В НЕФТИ

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

V. N. Gusakov, V. R. Akhmetova

PYRIDINE-CONTAINING RAPID TEST FOR QUALITATIVE DETECTION OF ORGANOCHLORINE COMPOUNDS IN OIL

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

Разработан и испытан индикаторный способ качественного обнаружения хлорорганических соединений (ХОС) в нефти, водонефтяных смесях, эмульсиях, попутно добываемой воде. Простая процедура индикации ХОС, позволяющая провести тестирование как в лабораторных, так и в полевых условиях без использования специального аналитического оборудования, основана на изменении окраски пиридинсодержащей индикаторной композиции от бесцветной (в отсутствие ХОС), до розовой, оранжевой или красной в их присутствии. В целях исключения риска попадания ХОС в объекты подготовки и товарную нефть проведены промышленные испытания способа на пункте приема/слива жидкости освоения скважин одного из нефтедобывающих предприятий. Индикаторной пиридинсодержащей композицией протестировано 62 пробы водонефтяной жидкости, в том числе 4 модельных с добавками ХОС. Показана 100%-ная сходимость результатов экспресс-теста и лабораторного анализа определения ХОС в 21 пробе водонефтяной жидкости. Способ может быть использован для оценки риска образования и выноса ХОС, контроля наличия/отсутствия ХОС в образцах нефти, водонефтяных смесях и эмульсиях, попутно добываемой воде, растворах кислот и дальнейшего количественного анализа образцов с наличием ХОС в стационарных лабораториях.

Ключевые слова: водонефтяные смеси; индикаторная реакция; хлорорганические соединения.

Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ ИНК УФИЦ РАН [FMRS-2022-0079 (2022-2024)] с использованием оборудования Регионального центра коллективного пользования «Агидель».

An indicator method for the qualitative detection of organochlorine compounds (OCCs) for oil, oil-water mixtures, emulsions, and associated produced water has been developed. A simple procedure for indicating organochlorine compounds makes it possible to perform the test both in laboratory and field conditions without the use of special analytical equipment. The basis of the method is a change in the color of the indicator composition in the presence of organochlorine compounds from colorless, in the absence of OCCs, to pink, orange or red in the presence of OCCs. The method eliminates the risk of organochlorine compounds getting into oil treatment equipment and commercial oil. Field tests of the method were carried out at a well development fluid drainage point at one of the production enterprises. Pyridine-containing rapid indicator test was used to test 62 samples of oil-water liquid, including 4 model samples with COC additives. A 100% convergence of the results of the rapid test and laboratory analysis of the determination of COCs in 21 samples of water-oil liquid was shown. Area of applicability of the Method: assessment of the risk of formation and removal of chemical substances; monitoring the presence/absence of COCs in oil samples, oil-water mixtures and emulsions, and associated produced water; sampling for quantitative analysis in stationary laboratories.

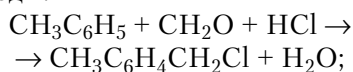
Key words: indicator reaction; organochlorine compounds; water-oil mixtures

The work was carried out in accordance with the research plans of the Institute of Petrochemistry and Catalysis of the UFRC of the RAS [FMRS-2022-0079 (2022-2024)] using the equipment of the Regional Center for Collective Use «Agidel».

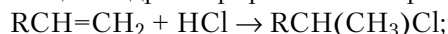
Дата поступления 05.07.24

Известны реакции компонентов нефти, пластических флюидов и соляной кислоты в смеси с другими нефтепромысловыми реагентами, приводящие к генерации хлорорганических соединений (ХОС) ¹:

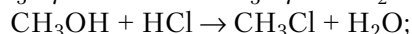
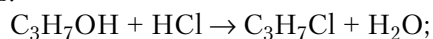
- реакция Блана, вступают все ароматические углеводороды:



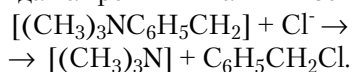
- реакция гидрохлорирования олефинов:



- реакция нуклеофильного замещения спиртов:



- термическое разложение солей бензиламмонийхлорида на третичный амин и бензилхлорид:



Таким образом, с жидкостью освоения скважин, доставляемой бойлерами на пункты слива, хлорорганические соединения могут быть принесены в объекты сбора и подготовки нефти.

Для организации оперативного контроля жидкости, доставляемой бойлерами в пункты приема и утилизации, необходим метод определения наличия ХОС, позволяющий провести тестирование жидкости оперативно непосредственно в пункте приема.

Определение содержания ХОС во фракциях «начало кипения–204 °С» с использованием газожидкостной хроматографии с электронзахватным детектором (ГЖХ ЭЗД), а также метода хромато-масс-спектрометрии позволили идентифицировать нативные ХОС: трихлорметан, дихлорметан, хлорпарафины (1-хлороктан, 1-хлортетрадекан), хлорсодержащие гетероатомные соединения (5-пентадециловый эфир-3-хлорвалериановой кислоты, 10-хлордецилэтиловый эфир фумаровой кислоты) ².

Обзор методов обнаружения хлорорганических соединений показал несколько решений ^{3–6}. Полупроводниковый газовый сенсор ³ принцип действия которого заключается в том, что проба испытуемого реагента/нефти помещается в испытательную камеру малого объема, датчик расположен в крышке камеры над поверхностью жидкости. Через камеру прокачивается воздух с заданной кратностью газообмена, после чего подачу воздуха прекращают. Пары углеводородов и ХОС испаряются пропорционально давлению паров над раствором. Содержание ХОС определяется в газовой фазе. Датчик имеет встроенные терморе-

зистор, обеспечивающий нагрев подложки до заданной температуры детектирования. На катализаторе датчика происходит разложение углеводородов и ХОС в присутствии кислорода воздуха. На чувствительном полупроводниковом элементе происходит детектирование хлора в виде хлористого водорода.

Значительное упрощение процедуры подготовки проб нефти и нефтесодержащей жидкости обеспечивает анализ паровой фазы, отбираемой над жидкой фазой. Регистрацию индивидуальных компонентов осуществляют при помощи электронзахватного (ЭЗД) или детектора постоянной скорости рекомбинации (ДПР) газового хроматографа. Отбор пробы нефти осуществляют из потока нефти, а перед доставкой в аналитическую колонку осуществляют подготовку пробы нефти путем подачи пробы в емкость парового пробоотборника с краном-дозатором, нагрева, выдержки до достижения равновесия между жидкой фазой и испаряемой газовой фазой пробы нефти. После чего испаряемую газовую фазу пробы нефти дозируют из парового пробоотборника с краном-дозатором на газовый хроматограф путем подачи избыточного давления газа-носителя и подачи испаряемой газовой фазы пробы нефти в петлю крана-дозатора.

Подобные решения опубликованы ПАО «Транснефть» ⁴, ФГУП «Аналитприбор» (г. Смоленск) ⁷, ПАО «Газпром нефть» ⁸, ООО НТФ «БАКС» (г. Самара) ⁷, Компанией «Хромос Инжиниринг» ¹⁰.

Необходимость применения газовых хроматографов и вспомогательного оборудования в условиях стационарной лаборатории делает невозможным использовать эти способы определения ХОС в полевых условиях в сжатые сроки.

Авторы ⁵ предложили использовать способность хлоридов образовывать устойчивые комплексы с ртутью (II), результатом которой является ослабление окраски комплекса ртути (II) с дифенилкарбазоном (ДФК). Индикаторная реакция протекает по схеме, представленной на рис. 1.

Комплекс ртути (II) с дифенилкарбазоном при взаимодействии с хлорид-ионами разрушается и интенсивность фиолетовой окраски уменьшается.

Процедура включает промывание нефти от хлорид-ионов, перевод органического хлора в хлорид-ион раствором бифенила натрия в толуоле, в которой в промытую фракцию нефти добавляют раствор бифенила натрия в толуоле, перемешивают, вносят полиметакрилатную матрицу (ПММ) с иммобилизованным комплексом (ДФК) дифенилкарбазона с ртутью, определяют количественное содержание хлорорганических соединений в исходной пробе по результатам из-

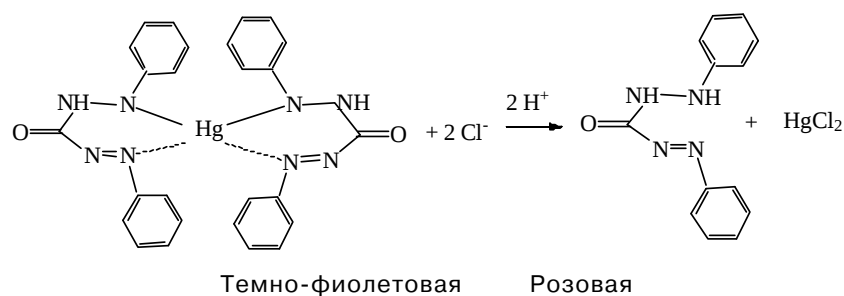


Рис. 1. Реакция хлорид иона с дифенилкарбазоном ртути

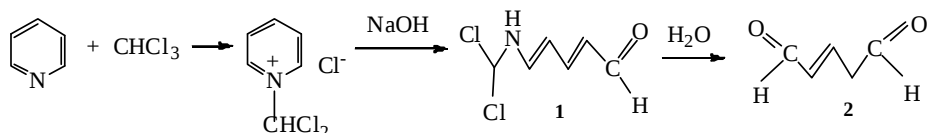


Рис. 2. Реакция образования глутаконового альдегида 2

мерений светопоглощения окрашенного комплекса при длине волны 550 нм, используя градуировочный график, или по визуальной оценке интенсивности окраски полимерной матрицы.

Исследование показало, что оптический сенсор на основе ПММ-ДФК-Нг (II) обладает воспроизводимостью аналитического сигнала при концентрациях анионов хлорида, существенно превышающих концентрацию ХОС, допускаемых в нефти и нефтепродуктах. Этот вариант сенсора может быть использован для определения хлорид-ионов в поверхностных, буровых или пластовых водах. По данным ^{5, 6} метод калибруется от концентрации хлоридов от 120 мг/дм³.

Наиболее простым в исполнении является способ определения хлорорганических соединений с использованием параметиланилина ⁶. Предварительно готовят раствор реагента, которым пропитывают бумагу или иной пористый носитель, либо используют раствор непосредственно. Исследуемое вещество смешивают с раствором реагента либо наносят на бумагу. После облучения полным светом ртутной лампы судят о наличии и количестве ХОС по окраске.

Целью настоящей работы являлась разработка индикаторного способа обнаружения хлорорганических соединений, основанного на реакции Фудживара, в нефтесодержащей жидкости в лабораторных и промышленных условиях.

Объекты исследования: нефть, жидкость освоения скважин, водонефтяные смеси и эмульсии, попутно-добываемая вода.

Методы исследования. Хлороформ и ряд других моно- и полигалогенсодержащих соединений можно обнаружить при помощи реакции Фудживара ¹¹, которая основана на взаимодействии этих веществ с пиридином в присутствии щелочи. Например, при взаимодействии трихлорметана с пиридином и щелочью образуется окра-

шенный глутаконовый альдегид. При этой реакции вначале образуется соль пиридиния. Под влиянием щелочи соль пиридиния превращается в хлорпроизводное **1**, при гидролизе которого образуется глутаконовый альдегид **2**, имеющий красную окраску (рис. 2).

Для нефтесодержащих жидкостей обнаружение хлорорганических соединений осуществляли следующей последовательностью операций.

Смешивают 3±1 мл пробы (нефть, водонефтяная смесь, водонефтяная эмульсия, попутная вода) и 12±1 мл дистиллированной воды и перемешивают в течение 2 мин. Вводят 8–10 мл водной части в стеклянный флакон с резиновой пробкой, в который предварительно помещают 4 мл углеводородного алифатического растворителя. Содержимое флакона перемешивают в течение 3 мин, после чего отбирают из флакона верхнюю углеводородную часть в объеме 3±1 мл. Углеводородную часть вводят во флакон, содержащий смесь пиридина и раствора щелочи, прокалывая пробку флакона. Флакон нагревают до температуры не менее 50 °С, и выдерживают не менее 10 мин. Визуально фиксируют окраску среднего слоя жидкости.

При наличии в пробе хлорорганических соединений развивается розовое, светло-красное, оранжевое или красное окрашивание.

В зависимости от условий проведения качественной реакции индивидуальные хлорорганические соединения могут быть обнаружены на уровне расчетной чувствительности, указанной в табл. 1. Расчет чувствительности проведен на основании данных по молярному коэффициенту поглощения (*E*) продуктов индикаторной реакции ¹².

Литературные данные показывают возможность обнаружения предлагаемым способом индивидуальных летучих хлорорганических соединений и их гомологов, присутствие которых уста-

Таблица 1

Свойства индивидуальных ХОС и продуктов индикаторной реакции

Хлорорганическое соединение	$E \cdot 10^{-3}$, дм ³ /(моль·см)	$\lambda_{\max}$, нм	Чувствительность расчетная, мг/кг	Температура кипения, °С
Метилхлорид	31.4	365	≤1	-24.2
Этилхлорид	8.37	365	≤1	12.3
Пропилхлорид	11.5	370	≤1	36.5
<i>n</i> -Бутилхлорид	8.86	365	≤1	78
<i>трет</i> -Бутилхлорид	5.97	365	≤1	51
Цетилхлорид	34.6	365	≤1	321.8
Бензилхлорид	52.8	375	≤1	179.3
Метиленхлорид	890	370	≤1	39.8
1,1-Дихлорэтан	5.51	365	≤1	57.2
1,2-Дихлорэтан	8.11	365	≤1	83.5
Трихлорметан	4.37	365	≤2	61.2
Тетрахлорметан	1.074	365	≤5	76.7
Трихлоруксусная кислота	3.08	365	≤5	196.0

Таблица 2

Примеры обнаружения ХОС

№	Объект анализа	Результат определения ХОС в аналитической лаборатории*, мг/кг			Обнаружение экспресс-тестом
		Трихлорметан	Тетрахлорметан	Дихлорэтан	
1	Водонефтяная смесь (нативная) 1 проба	Более 50 (методом РФА)			Обнаружено
2	Водонефтяная смесь (нативная) 17 проб	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие	Не обнаружено
3	Водонефтяная смесь с добавкой смеси ХОС	1.1 ± 0.4	0.3 ± 0.1	Не обнаружено	Обнаружено
4	Водонефтяная смесь с добавкой смеси ХОС	2.7 ± 0.6	0.9 ± 0.2	1.6 ± 0.6	Обнаружено
5	Водонефтяная смесь с добавкой смеси ХОС	4.7 ± 1.0	2.1 ± 0.4	3.0 ± 0.7	Обнаружено

*Методика измерений массовой концентрации ХОС в лаборатории: «Нефтепромысловые химические реагенты, нефть, нефтепродукты и нефтепромысловые жидкости. Определение массовой доли легколетучих хлорорганических соединений и массовой доли органически связанного хлора, содержащихся в них, хроматографическим методом» (Свидетельство об аттестации МИ №01.00257-2013/18006-21 от 08.12.2021, ФР 1.29.2022.42011).

новлено в водонефтяных смесях и добываемой жидкости², на уровне 1–5 мг/кг.

Результаты и обсуждение

На пункте приема и слива нефтесодержащей жидкости с автовозов отобраны 58 проб. В одной из них обнаружено присутствие ХОС (табл. 2, №1). В 57 пробах экспресс-тестом ХОС не обнаружены.

18 проб отправлены в стационарную лабораторию для проведения анализа инструментальным методом. В одной нативной пробе установлено содержание ХОС в концентрации свыше 50 мг/кг. В 17 нативных пробах обнаружено отсутствие ХОС.

Три пробы водонефтяных жидкостей, в которых ХОС не обнаружены, использованы для приготовления искусственных смесей путем дозирования индивидуальных ХОС (табл. 2, №3, 4, 5). Эти пробы с добавкой смеси ХОС проанализированы экспресс-тестом (табл. 2, № 3, 4, 5). Также в табл. 2 (№3, 4, 5) представлен результат определе-

ния количественного содержания ХОС в стационарной лаборатории.

Экспресс-тест показал результат «Обнаружено» при содержании общего органического хлора в водонефтяных жидкостях в диапазоне от 1.3±0.4 мг/кг до 8.3±1.9 мг/кг. Ограничений по верхнему порогу концентраций у экспресс-теста нет.

Проверка чувствительности индикаторного экспресс-теста показала положительный результат с наименьшим содержанием общих органических соединений хлора в 1.3±0.4 мг/кг (табл. 2).

Сходимость результатов испытаний инструментального и индикаторного метода обнаружения ХОС в 21 пробе водонефтяных жидкостях объектов добычи составила 100% (табл. 2).

Таким образом, разработан индикаторный экспресс-тест обнаружения хлорорганических соединений в нефти и испытаны 62 пробы водонефтяной жидкости, в том числе 4 модельных с добавками ХОС, с помощью пиридинсодержащей

композиции по реакции Фудживара. Сходимость результатов экспресс-теста и лабораторного анализа определения ХОС в 21 пробе водонефтяной жидкости составила 100%. Дальнейшее совершенство-

вание разработанного экспресс-теста, на наш взгляд, заключается в определении концентрационной чувствительности по индивидуальным ХОС из числа обнаруженных в промысловых объектах.

Литература

1. Татьяна О.С., Абдрахманов Л.М., Судыкин С.Н., Жилина Е.В. Оценка влияния соляной кислоты на процесс образования хлорорганических соединений в нефти // В сб. науч. тр. ТатНИПИнефть. – Набережные Челны: изд-во ПАО «Татнефть», 2017. – С.363-369.
2. Козлов С.А., Фролов Д.А., Кузьмина Е.П., Кириллов А.С., Коновалов В.В., Склюев П.В., Алексеева Н.И. Установление причин образования хлорорганических соединений в товарной нефти // Нефтепромысловое дело. – 2019. – №5(605). – С.64-69.
3. Патент на полезную модель №100274 U1 РФ. Полупроводниковый газоанализатор / М. Э. Гусельников, Ю. В. Анищенко // Оpubл. 10.12.2010.
4. Патент №2809978 С1 РФ. Способ определения содержания хлорорганических соединений в пробе нефти и установка для его осуществления / Ляпин А.Ю., Сунагатуллин Р. З., Росляков В. А. Хафизов Р.Н., Хазеев В.Б., Аберкова А.С., Пахомов А.Л., Чудин Е.А., Домовенко А.В., Решетов П.С. // Б.И. – 2023. – №35.
5. Патент №2721559 С1 РФ. Способ определения хлорорганических соединений в нефти / Хачковский А.В., Ермолаев Я.Е., Гавриленко М.А. // Б.И. – 2020. – №14.
6. А.с. СССР №1497518. Способ определения хлорорганических соединений / Рыков С.В., Скаковский Е.Д., Перевозова Т.И., Тычинская Л.Ю. // Б.И. – 1989.
7. Патент №2748390 С1 РФ. Способ определения хлорорганических соединений в нефти и нефтепродуктах хроматографическим методом / Канищев О.А., Кириллова Е.В., Клочков Ю.Ф., Конделинская Т.И. // Б.И. – 2021. – №15.
8. Патент №2779701 С1 РФ. Способ идентификации и количественного определения хлорорганических соединений / Кунакова А.М., Усманова Ф.Г., Перевалова Н.И., Ушакова Е.А., Ронжина С.Г., Пучина Г.Р., Фролова А.В., Лестев А.Е. // Б.И. – 2022. – №26.
9. Аналитический комплекс для анализа хлорорганических соединений в нефти / Аналитические приборы и комплексы / Продукция НТФ «БАКС» (bacs.ru).
10. Пахомов А.Л., Решетов П.С., Столяров В.Е., Чудин Е.А., Еремин Н.А. Теория и практика потокового выявления компонентов хлорорганических соединений в нефтепродуктах // Автоматизация, телемеханизация и связь в нефтяной промышленности. – 2021. – №11 (580). – С.7-18.
11. <https://xumuk.ru/toxicchem/51.html>.
12. Redford-Ellis M., Kench J.E. A new spectrophotometric procedure for the microdetermination of methyl chloride // Analytical Chemistry. – 1960. – V.32, Is.13. – Pp.1803-1807.

References

1. Tat'yanina O.S., Abdrakhmanov L.M., Sudykin S.N., Zhilina E.V. *Otsenka vliyaniya solyanoi kisloty na protsess obrazovaniya khlororganicheskikh soedinenii v nefti* [Assessment of the influence of hydrochloric acid on the formation of organochlorine compounds in oil]. Naberezhnye Chelny, Tatneft Publ., 2017, pp.363-369.
2. Kozlov S.A., Frolov D.A., Kuz'mina E.P., Kirillov A.S., Konovalov V.V., Sklyuev P.V., Alekseeva N.I. *Ustanovlenie prichin obrazovaniya khlororganicheskikh soedinenii v tovarnoi nefti* [Establishing the causes of the formation of organochlorine compounds in commercial oil]. *Neftepromyslovoe delo* [Oilfield engineering], 2019, no.5(605), pp.64-69.
3. Gusel'nikov M. E., Anishchenko Yu. V. *Poluprovodnikovyi gazoanalizator* [Semiconductor gas analyzer]. Patent RF no.100274, 2010.
4. Lyapin A.Yu., Sunagatullin R.Z., Roslyakov V.A. Khafizov R.N., Khazeev V.B., Aberkova A.S., Pakhomov A.L., Chudin E.A., Domovenko A.V., Reshetov P.S. *Sposob opredeleniya soderzhaniya khlororganicheskikh soedineniy v probe nefti i ustanovka dlya ego osushchestvleniya* [Method for determining the content of organochlorine compounds in an oil sample and installation for its implementation]. Patent RF no.2809978, 2023.
5. Khachkovskiy A.V., Ermolaev Ya.E., Gavrilenko M.A. *Sposob opredeleniya khlororganicheskikh soedineniy v nefti* [Method for determining organochlorine compounds in oil]. Patent RF no.2721559, 2020.
6. Rykov S.V., Skakovskii E.D., Perevozova T.I., Tychinskaya L.Yu. *Sposob opredeleniya khlororganicheskikh soedineniy* [Method for determining organochlorine compounds]. Author's certificate USSR no.1497518, 1989.
7. Kanishchev O.A., Kirillova E.V., Klochkov Yu.F., Kondelinskaya T.I. *Sposob opredeleniya khlororganicheskikh soedineniy v nefti i nefteproduktakh khromatograficheskim metodom* [Method for determining organochlorine compounds in oil and oil products by chromatographic method]. Patent RF no.2748390, 2021.
8. Kunakova A.M., Usmanova F.G., Perevalova N.I., Ushakova E.A., Ronzhina S.G., Puchina G.R., Frolova A.V., Lestev A.E. *Sposob identifikatsii i kolichestvennogo opredeleniya khlororganicheskikh soedineniy* [Method for identification and quantification of organochlorine compounds]. Patent RF no.2779701, 2022.
9. *Analiticheskiy kompleks dlya analiza khlororganicheskikh soedineniy v nefti* [Analytical complex for the analysis of organochlorine compounds in oil]. bacs.ru.
10. Pakhomov A.L., Reshetov P.S., Stolyarov V.E., Chudin E.A., Eremin N.A. *Teoriya i praktika potokovogo vyivleniya komponentov khlororganicheskikh soedineniy v nefteproduktakh* [Theory and practice of on-line detection of components of organochlorine compounds in petroleum products]. *Avtomatizatsiya, telemekhanizatsiya i svyaz' v neftyanoi promyshlennosti* [Automation, telemechanization and communications in the oil industry], 2021, no.11 (580), pp.7-18.
11. <https://xumuk.ru/toxicchem/51.html>.
12. Redford-Ellis M., Kench J.E. [A new spectrophotometric procedure for the microdetermination of methyl chloride]. *Analytical Chemistry*, 1960, vol.32, is.13, pp.1803-1807.

Н. Д. Минченков (студ.)^а, О. Б. Зворыгина (к.х.н., доц.)^б

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА ЯДЕР ГЛАВНЫХ ИЗОТОПОВ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,

^а кафедра нефтехимии и химической технологии

^б кафедра физической и органической химии

450064, г. Уфа, ул. Космонавтов 1; e-mail: nminch02@mail.ru

N. D. Minchenkov, O. B. Zvorygina

REGULARITIES OF THE QUANTITATIVE COMPOSITION OF THE NUCLEI OF THE MAIN ISOTOPES OF CHEMICAL ELEMENTS

Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: nminch02@mail.ru

Рассмотрены закономерности и связь изменения количественных соотношений нуклонов в ядрах наиболее распространенных или наиболее устойчивых изотопов химических элементов с 1 по 118. В первую очередь изучается отношение $Z/A^{2/3}$, которое пропорционально энергии связи, определяются зависимости массового числа и других количественных характеристик ядра главных изотопов элементов от порядкового номера. Делается прогноз массовых чисел для некоторых элементов 8 периода. На основании полученных закономерностей делаются выводы о тенденциях в перегруженности ядер сверхтяжелых элементов протонами. Установлено, что основные изотопы химических элементов имеют тенденцию к увеличению перегруженности своих ядер протонами.

Ключевые слова: атомное ядро; восьмой период периодической системы; магическое ядро; массовое число; нуклоны; периодическая система химических элементов; сверхтяжелые химические элементы; элемент №119; элемент №126; энергия связи атомного ядра.

Периодический закон является одним из основополагающих законов естествознания и эмпирически описывает явление периодичности в химических и атомарных свойствах элементов. Определенная периодичность наблюдается в закономерностях радиоактивных распадов, энергий связи изотопов одного элемента, суммарного спина и т.д. Обобщение этих свойств привело к созданию оболочечной теории атомного ядра¹. Аналогично порядку заполнения электронных уровней,

The paper examines the patterns and relationship of changes in the quantitative ratios of nucleons in the nuclei of the most common or most stable isotopes of chemical elements from 1 to 118. First of all, the $Z/A^{2/3}$ ratio, which is proportional to the binding energy, is studied, and the dependences of the mass number and other quantitative characteristics of the core of the main isotopes of elements on the ordinal number are determined. A prediction of mass numbers is made for some elements of the 8th period. Based on the obtained patterns, conclusions are drawn about trends in the overload of superheavy element nuclei with protons. It has been established that the main isotopes of chemical elements tend to increase the overload of their nuclei with protons.

Key words: atomic nucleus; binding energy of the atomic nucleus; element No.119; element No.126; magic nucleus; mass number; nucleons; periodic table of chemical elements; superheavy chemical elements; the eighth period of the periodic table.

определенный порядок заполнения ядерных оболочек объясняет явления, ранее описываемые лишь эмпирически. Например, это относится к правилу запрета Маттауха-Шукарева, устанавливающему невозможность существования двух стабильных изобаров, заряд которых отличается на единицу.

Порядок заполнения электронных и ядерных оболочек обусловлен одними и теми же принципами – минимумом энергии и принципом запрета Паули. Учитывая этот факт, логично предполо-

Дата поступления 01.07.24

жить о существовании глубокой связи между порядком заполнения ядерных и электронных оболочек. Это подтверждается представлением ядерных структур атомов в виде таблицы, аналогичной периодической системе химических элементов². Отличие заключается лишь в том, что элементы 15–18 групп 2–7 периодов переносятся из конца таблицы в ее начало. Вообще, свойства атомного ядра сильно зависят от массового числа и соотношения протонов и нейтронов³. То есть от рассмотрения периодичности и закономерностей ядерно-физических свойств элементов можно перейти к рассмотрению пропорциональных им количественных отношений протонов и нейтронов в ядре. Важной задачей является нахождение той характеристики ядра, изменение которой в ряду главных изотопов химических элементов позволило бы нам ответить на вопросы о количественных закономерностях в их ядрах и массах еще не открытых элементов.

Методология исследования

Энергия связи атомного ядра, в частности удельная энергия связи – это одна из важнейших характеристик, определяющая прочность ядра. Энергия связи ядра находится в тесной корреляции с отношением числа протонов в нем к массовому числу, взятому в степени $2/3$, то есть $Z/A^{2/3}$, что пропорционально поверхностной плотности заряда. На этой корреляции основаны многие полуэмпирические формулы для вычисления энергии связи ядра^{3, 4}.

Для всех химических элементов было вычислено отношение $Z/A^{2/3}$. Для этого у каждого элемента был взят один самый распространенный или самый стабильный изотоп и построен график, отражающий зависимость этой величины от порядкового номера (рис. 1). Также для ряда всех химических элементов были построены графики, отражающие зависимость массового числа от заряда (рис. 2) и количества нейтронов от заряда (рис. 3).

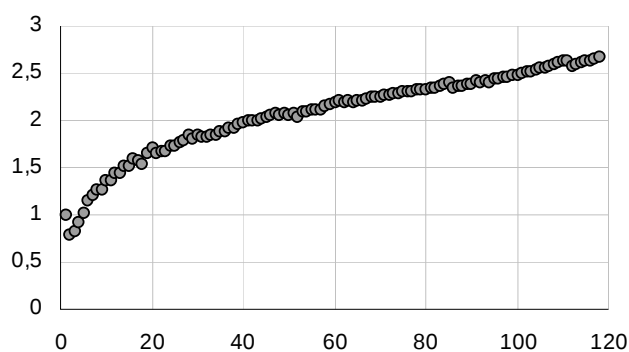


Рис. 1. Зависимость $Z/A^{2/3}$ от порядкового номера

Результаты и их обсуждение

Начнем с рассмотрения закономерностей изменения отношения $Z/A^{2/3}$ и пропорциональной ему поверхностной плотности заряда ядер. По полученному графику видно, что для водорода (первая точка) отклонение рассматриваемой величины от общего тренда достаточно велико. Это объясняется тем, что в случае водорода мы получаем поверхностную плотность заряда протона, а протон по своим свойствам, естественно, отличается от составного ядра. Поэтому в дальнейшем будем рассматривать закономерности в ряду значений поверхностной плотности элементов без водорода.

Полученный график без водорода точнее всего описывается двумя функциями – логарифмической и степенной. Однако степенная, на наш взгляд, описывает его точнее: при аппроксимации множества точек уравнением

$$\frac{Z}{A^{2/3}} = 0.4894 \ln Z + 0.2021 \quad (1)$$

коэффициент достоверности аппроксимации $R^2 = 0.9836$, а при использовании выражения

$$\frac{Z}{A^{2/3}} = 0.6865 \cdot Z^{0.2821} \quad (2)$$

$R^2 = 0.9897$.

Точная аппроксимация множества точек функцией некоторого типа является необходимым, но не достаточным условием для того, чтобы констатировать, что величина изменяется именно по такому закону. Поэтому на данном этапе неясно, какой функцией будет правильнее описать полученный график.

Может показаться, что монотонный характер зависимости поверхностной плотности заряда от порядкового номера элемента не согласуется с положениями оболочечной теории строения ядра, предпосылками к созданию которой были в том числе наблюдения периодичности в некоторых свойствах ядер. Однако это не так, ведь лишь размещением нуклонов по строго определенным состояниям можно объяснить функциональное изменение ядерных свойств.

Функциональный характер носит и зависимость массового числа от заряда ядра элемента (рис. 2).

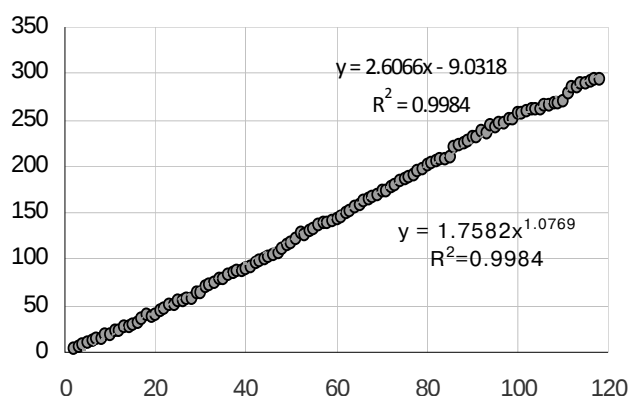


Рис. 2. Зависимость массового числа от порядкового номера элемента

В данном случае возможно с одинаковой точностью описать график линейной и степенной функцией. Для начала следует рассмотреть это с позиций линейной зависимости. Поскольку массовое число является суммой количеств протонов и нейтронов, то есть $A = Z + N$, то в общем виде линейное уравнение $A = kZ + m$ можно представить как $N + Z = kZ + m$, то есть $N = (k - 1)Z + m$. Это значит, что угловые коэффициенты уравнений зависимости массового числа и числа нейтронов от заряда должны отличаться на 1:

$$A = 2.6066Z - 9.0318; \quad (3)$$

$$N = 1.6066Z - 9.0318. \quad (4)$$

Это подтверждается аппроксимацией графика $N-Z$ линейной функцией (рис. 3):

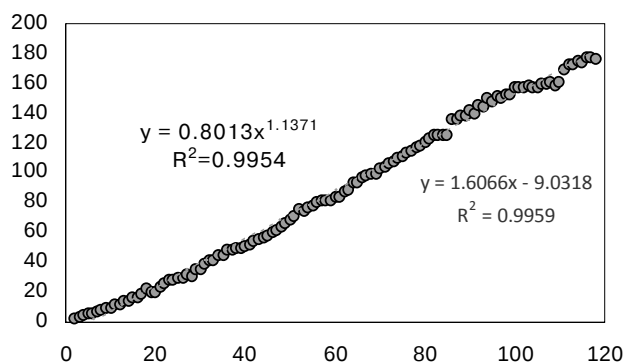


Рис. 3. Зависимость числа нейтронов от порядкового номера элемента

Свободный член уравнений 3 и 4 отрицателен, и значения функции массового числа становятся меньше 0 при $Z < 3.46$, т.е. это элементы H, He и Li, а значения функции нейтронов переходят в отрицательную область при $Z < 5.62$, т.е. это элементы H, He, Li, Be и B. Очевидно, это не имеет физического смысла и данная формула принципиально неприемлема, хоть и описывает подавляющее большинство элементов достаточно точно.

При изучении закономерностей в свойствах химических элементов важным является попытка экстраполяции этих закономерностей на свойства еще не открытых элементов. Сейчас в периодической системе полностью заполнены 7 периодов. 8 период должен начинаться со 119 элемента, имеющего электронную конфигурацию $[Og]8s1$. Начиная со 121 элемента теоретически должна заполняться не встречавшаяся до этого 5g-орбиталь. Однако ожидается, что энергетический зазор между 5g-, 6f- и 7d-орбиталями будет настолько мал, что порядок их заполнения может нарушиться. Релятивистские эффекты не только уменьшают энергетический зазор, но и снижают стабильность d-, f- и g- орбиталей⁵. В работе⁶ рассчитываются электронные конфигурации сверхтяжелых элементов (начиная с $Z=119$), и показывается, что впервые 5g-электроны появляются у 125 элемента. Однако в другой работе⁷ говорится о том, что 5g-электрон впервые появится у 126 элемента.

Говоря о свойствах ядер, необходимо вывести способ определения масс. Точное, насколько это возможно, прогнозирование масс новых элементов является принципиально важной задачей, так как именно это позволит подобрать нуклиды для синтеза наиболее устойчивого изотопа. Поскольку $Z/A^{2/3} = 0.6865Z^{0.2821}$, то массовое число будет выражаться так:

$$A = 1.7581Z^{1.07685}. \quad (5)$$

Как говорилось ранее, зависимость массового числа от порядкового номера может быть представлена и в степенном виде. Описание графика (рис. 2) степенной функцией дает нам уравнение

$$A = 1.7582Z^{1.0769}, \quad (6)$$

которое фактически совпадает с выведенным из зависимости $Z/A^{2/3}$ от Z уравнением (5).

Вопрос о том, какому закону – степенному или логарифмическому подчиняется зависимость $Z/A^{2/3}$ от Z – однозначно решается в пользу степенного закона благодаря математической связи степенных уравнений зависимости A от Z и $Z/A^{2/3}$ от Z , которая подтверждается реальными значениями массовых чисел элементов. В целом же взаимная связь степенных уравнений, описывающих зависимость массового числа и $Z/A^{2/3}$ от Z позволяет для решения некоторых задач уверенно отклонить не только логарифмическое выражение для описания $Z/A^{2/3}$, но и линейное для массового числа, учитывая также его бессмысленность по отношению к первым элементам. Однако в некоторых случаях линейное выражение для зависи-

мости массового числа от заряда оказывается более наглядным. Например, это относится к вышеупомянутой связи между выражениями для зависимостей массового числа и числа нейтронов от заряда.

Поскольку аппроксимация не была абсолютно точной, а полученная формула имеет статистический характер, то необходимо определить погрешность путем последовательного логарифмирования и дифференцирования выражения (6) с заменой дифференциалов на Δ . Также учтем, что A является функцией Z . В результате получаем следующую формулу для расчета абсолютной погрешности:

$$\Delta A = A \cdot \frac{1.0769 \cdot \Delta Z}{Z} = 1.7582 \cdot Z^{1.0769} \cdot \frac{1.0769 \cdot \Delta Z}{Z} = 1.8934 \cdot Z^{0.0769} \cdot \Delta Z \quad (7)$$

ΔZ принимается равным половине шкалы измерения данной величины, то есть 0.5.

Рассмотрим элемент №119, с которого начинается 8 период. Во-первых, его ядро содержит нечетное число протонов, эффект спаривания не работает ¹, и ядро изначально дестабилизируется. Подставляя в формулу (6) значение $Z=119$, получаем $A = 302.15$. Округляем полученное значение до 302 (т.к. A – это не масса, а именно массовое число, которое может принимать лишь целые значения). По формуле (7) $\Delta A = 1.36$, то есть мы можем считать, что массовое число $A = 302.15 \pm 1.36$, то есть лежит в пределах 301...303. Центральное значение 302 соответствует, во-первых, нечетно-нечетному ядру, которые наименее стабильны. Во-вторых, оно содержит 183 нейтрона, тогда как в работе ⁸ указывается на сильный эффект сферической нейтронной оболочки $N=184$ (магическое число для нейтронов). При этом в той же работе сказано, что, если эффект от протонных оболочек более «размазан» по Z , то для нейтронов он более «сфокусирован» на магическом числе. И логично предположить, что ядро, которому недостает одного нейтрона до окончательного заполнения оболочки, будет также менее стабильно, как атом, которому не хватает одного электрона до заполнения (или половинного заполнения) электронного подуровня. Поэтому мы можем полагать, что истинное значение массового числа будет равно именно 303, то есть будет соответствовать магическому по нейтронам нечетно-четному ядру.

Существует формула, позволяющая вычислить оптимальное отношение N/Z , соответствующее наиболее стабильному ядру с данной массой ⁹:

$$N/Z = 0.98 + 0.015A^{2/3}. \quad (8)$$

Для ядра с $A=303$ это соотношение будет равно 1.6567, тогда как полученное нами значение числа нейтронов дает $N/Z = 1.5462$, то есть ядро перегружено протонами. Не следует ожидать слишком большого периода полураспада для данного нуклида, так как эффект кулоновского отталкивания протонов может весьма сильно доминировать над эффектом стабилизации от полностью заполненной нейтронной оболочки ¹⁰. Существуют даже дважды магические ядра, например, ⁵⁶Ni, которые являются радиоактивными из-за сильной перегруженности протонами. Однако в нашем случае отклонение от оптимального соотношения N/Z в относительной шкале меньше (6.67% против 16.64% у никеля-56), а значит и дестабилизирующий эффект будет меньше. Но не стоит исключать возможность того, что ядро 119 элемента с массовым числом 302 также будет достаточно стабильно. В работе ¹ утверждается, что обычно максимум периода полураспада размыт в координатах $N-Z$ (хотя, как отмечалось ранее, это в большей степени относится к протонам) и охватывает соседние с магическим нуклиды. Согласно ¹¹, даже на периферии острова стабильности наблюдается превышение экспериментально определяемого периода полураспада над расчетным. Также в работе ¹ указывается на такой парадокс, как превышение периода полураспада для некоторых предмагических (по нейтронам) ядер по сравнению с магическими. Например, для актиния с числом нейтронов 126 $T^{1/2} = 0.17$ с, а для изотопа со 125 нейтронами – 8.2 с. С позиций оболочечной теории строения ядра это явление необъяснимо. Этот факт еще раз показывает, что все существующие теории атомных ядер, такие как капельная, оболочечная и т.д., имеют границы применимости и пригодны для описания некоторых явлений.

Особый интерес представляет собой 126 элемент, который при массе в 310 будет дважды магическим ¹. Ядро с $A = 310$, согласно формуле (8), должно иметь отношение $N/Z = 1.667$, для ядра ³¹⁰126 это отношение равняется 1.46, то есть это ядро опять же сильно перегружено протонами. Подставляя в уравнения (6) и (7) порядковый номер этого элемента и округляя до целых, можно получить значение массы $A = 320...323$. То есть полученная формула дает значение, отклоняющееся от ожидаемого в сторону большего числа нейтронов и характеризующееся меньшим дестабилизирующим эффектом от кулоновского отталкивания (N/Z (8) = 1.683, N/Z (реальное) = 1.5476). Изотоп с массой 321 содержит 195 нейтронов, тогда как 196 является магическим числом для нейтронов (предсказано еще Г. Сиборгом) ¹². В работе ¹ указывается, что остров стабильности, образован-

ный дважды магическим ядром $^{310}_{126}$, может быть вытянут в координатах $N-Z$ в сторону большего числа нейтронов. Отмечается также, что нуклоно-стабильными можно считать ядра этого элемента с $N = 196...266$ ($A = 322...392$), и изотоп с массой 310 не входит в их число. Рассматривая ядро с положительной погрешностью, получается дважды магическое ядро 126 элемента, но не со 184, а со 196 нейтронами в ядре, что значительно уменьшает его перегруженность протонами, а значит делает это значение более вероятным. К тому же, ядро $^{322}_{126}$ является четно-четным, что, как уже отмечалось, повышает стабильность по сравнению с четно-нечетным $^{321}_{126}$. Итак, согласно формулам (6) и (7) мы имеем два наиболее вероятных значения массового числа для 126 элемента: 322 (дважды магическое) и 321 (магическое по протонам, предмагическое по нейтронам).

Представляется интересным подробнее рассмотреть явление перегруженности ядра протонами. Функция, описывающая зависимость $Z/A^{2/3}$ от Z , является монотонно возрастающей, в то время как ее производная имеет вид:

$$\left(\frac{Z}{A^{2/3}}\right)' = 0.1937 \cdot Z^{-0.7179}, \quad (9)$$

является убывающей и асимптотически приближается к 0 при $Z \rightarrow \infty$. Это значит, что с увеличением порядкового номера элемента отношение $Z/A^{2/3}$ в самом стабильном его изотопе возрастает все медленнее, однако $Z/A^{2/3}$ все равно стремится к ∞ .

Используя уравнение (6), можно получить отношение Z/A , равное

$$\frac{Z}{A} = \frac{0.5688}{Z^{0.0769}}. \quad (10)$$

Учитывая, что $A = Z + N$ и выражая Z/N , получается следующее отношение Z к N :

$$\frac{Z}{N} = \frac{0.5688}{Z^{0.0769} - 0.5688}. \quad (11)$$

Производная данной функции имеет вид:

$$. \quad (12)$$

Как видно из формулы (11), функция убывает, ее производная (12) принимает отрицательные значения на всей области определения и является непрерывно возрастающей (стремится к 0 снизу). Это значит, что данное отношение для ряда хими-

ческих элементов убывает с замедлением. Из этого следует несколько необычный вывод: главные изотопы химических элементов с увеличением их порядкового номера имеют тенденцию к увеличению перегруженности своих ядер протонами.

Действительно, например, для 119 элемента при предсказанной массе в 303 оптимальное отношение N/Z (8) = 1.6567, а реальное – 1.5462. Если первое значение принять за единицу, то второе отклоняется от него на 6.67%. Для 126 элемента при массе в 322 N/Z (8) = 1.6847, а реальное – 1.5556, то есть отклонение составляет 7.66%.

Следует обратить внимание на выражение (8), дающее оптимальное отношение числа нейтронов к числу протонов в зависимости от массового числа.

Выражение, обратное (11), представляет собой аппроксимационную формулу N/Z для главных изотопов реально существующих элементов:

$$\frac{N}{Z} = 1.7582 \cdot Z^{0.0769} - 1. \quad (13)$$

Выражая из формулы (6) Z как функцию A и подставляя это в формулу (13), получается фактическая аппроксимационная зависимость N/Z от A для главных изотопов существующих элементов:

$$. \quad (14)$$

Разность N/Z оптимального по формуле (8) и N/Z по формуле (14), полученной аппроксимацией реальных значений, равна:

$$(13)$$

При A , стремящемся к ∞ , разность оптимального и фактического отношения N/Z также стремится к ∞ , что подтверждает вывод о том, что элементы имеют тенденцию к перегруженности протонами, и их стабильность будет снижаться.

Таким образом, зависимость массового числа от номера для ядер главных изотопов химических элементов принципиально носит степенной характер. На основании полученных закономерностей прогнозируется, что масса главного изотопа элемента №119, вероятно, составит 303, и его ядро будет магическим по нейтронам, а масса элемента №126 будет равна 322 (дважды магическое ядро). Анализ характера изменения отношения Z/N в этих ядрах показал, что главные изотопы химических элементов имеют тенденцию к увеличению перегруженности своих ядер протонами.

Литература

1. Окунев В.С. Об островах стабильности трансактиноидов // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия «Естественные науки». – 2012. – №4. – С.13-32.
2. Волков Ю.В. Ядерные структуры // Техника и технология. – 2009. – №4. – С.107.
3. Ишханов Б.С., Степанов М.Е., Третьякова Т.Ю. Спаривание нуклонов в атомных ядрах // Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. – 2014. – №1. – С.3-19.
4. Минченков Н.Д. Новый метод расчета энергии связи атомных ядер // Вестник молодого ученого УГНТУ. – 2023. – №3(23). – С.115-122.
5. Скерри Э. Таблица Менделеева: век недолог? // В мире науки. – 2014. – №7-8. – С.76-81.
6. Неведов В.И., Тржасковская М.Б., Яржемский В.Г. Электронные конфигурации и периодическая таблица Д.И. Менделеева для сверхтяжелых элементов // Доклады Академии наук. – 2006. – Т.408, №4. – С.488-490.
7. Першина В. Электронная структура и химические свойства сверхтяжелых элементов // Успехи химии. – 2009. – Т.78, №12. – С.1243-1262.
8. Оганесян Ю.Ц., Дмитриев С.Н. Синтез и исследование свойств сверхтяжелых атомов. Фабрика сверхтяжелых элементов // Успехи химии. – 2016. – Т.85, №9. – С.901-916.
9. Окунев В.С. Исследование эффектов стабилизации и влияния перегруженности протонами на ядерно-физические свойства тяжелых нуклидов // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия «Естественные науки». – 2011. – №4. – С.81-98.
10. Окунев В.С. Исследование устойчивости магических, околомагических и деформированных атомных ядер // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия «Естественные науки». – 2013. – №4(51). – С.34-55.
11. Оганесян Ю.Ц. Новая область ядерной стабильности // Вестник Российской академии наук. – 2001. – Т.71, №7. – С.590-599.
12. Сергина М.Н., Зимняков А.М. Проблемы верхней границы Периодической системы Д.И. Менделеева // Известия Пензенского государственного педагогического университета им. В.Г. Белинского. – 2006. – №5. – С.231-234.

References

1. Okunev V.S. *Ob ostrovakh stabil'nosti transaktinoidov* [About the islands of stability of transactinoids]. *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. N.E. Bauman. Seriya «Estestvennye nauki»* [Herald of the Bauman Moscow State Technical University. Series Natural Sciences], 2012, no.4, pp.13-32.
2. Volkov Yu.V. *Yadernye struktury* [Nuclear structures]. *Tekhnika i tekhnologiya* [Technology and engineering], 2009, no.4, p.107.
3. Ishkhanov B.S., Stepanov M.E., Tretyakova T.Y. [Nucleon pairing in atomic nuclei]. *Moscow University Physics Bulletin*, 2014, vol.69, no.1, pp.1-20.
4. Minchenkov N.D. *Novyi metod rascheta energii svyazi atomnykh yader* [A new method for calculating the binding energy of atomic nuclei]. *Vestnik mladogo uchennogo UGNTU* [Bulletin of the young scientist of USPTU], 2023, no.3(23), pp.115-122.
5. Skerri E. *Tablitsa Mendeleeva: vek nedolog?* [The Periodic Table: The century is short?]. *V mire nauki* [In the world of science], 2014, no.7-8, pp.76-81.
6. Nefedov V.I., Trzhaskovskaya M.B., Yarzhemskii V.G. [Electronic configurations and the periodic table for superheavy elements]. *Doklady Physical Chemistry*, 2006, vol.408, no.2, pp.149-151.
7. Pershina V. [Electronic structure and chemical properties of superheavy elements]. *Russian Chemical Reviews*, 2009, vol.78, no.12, pp.1153-1171.
8. Oganessian Y.T., Dmitriev S.N. [Synthesis and study of properties of superheavy atoms. Factory of superheavy elements]. *Russian Chemical Reviews*, 2016, vol.85, no.9, pp.901-916.
9. Okunev V.S. *Issledovanie effektivov stabilizatsii i vliyaniya peregruzhennosti protonami na yadernofizicheskie svoystva tyazhelykh nuklidov* [Investigation of stabilization effects and the effect of proton overload on the nuclear physical properties of heavy nuclides]. *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. N.E. Bauman. Seriya «Estestvennye nauki»* [Herald of the Bauman Moscow State Technical University. Series Natural Sciences], 2011, no.4, pp.81-98.
10. Okunev V.S. *Issledovanie ustoychivosti magicheskikh, okolomagicheskikh i deformirovannykh atomnykh yader* [Investigation of the stability of magical, near-magical and deformed atomic nuclei]. *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. N.E. Bauman. Seriya «Estestvennye nauki»* [Herald of the Bauman Moscow State Technical University. Series Natural Sciences], 2013, no.4(51), pp.34-55.
11. Oganessian Y.T. *Novaya oblast' yadernoy stabil'nosti* [A new area of nuclear stability]. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk* [Herald of the Russian Academy of Sciences], 2001, vol.71, no.7, pp.590-599.
12. Sergina M.N., Zimnyakov A.M. *Problemy verkhney granitsy Periodicheskoy sistemy D.I. Mendeleeva* [Problems of the upper bound of the Periodic table of D.I. Mendeleev]. *Izvestiya Penzenskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta im. V.G. Belinskogo* [News of the Penza State Pedagogical University named after V.G. Belinskiy], 2006, no.5, pp.231-234.

VI ВСЕРОССИЙСКОЕ СОВЕЩАНИЕ ЗАВЕДУЮЩИХ КАФЕДРАМИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И РОДСТВЕННЫХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ

VI Всероссийское совещание заведующих кафедрами органической химии и родственных специальностей состоялась в Уфе в период с 17 по 19 сентября 2024 года. Главный организатор совещания – Уфимский государственный нефтяной технический университет (УГНТУ). Председатель организационного комитета – заведующий кафедрой органической химии МГУ, профессор РАН В.Г. Ненайденко.

Основные задачи данного мероприятия: повышение качества преподавания химии и родственных дисциплин в вузах и проведение совместных научных исследований.

В совещании приняли участие заведующие кафедрами и научными центрами более 20 вузов России.

Программа совещания включала устные доклады участников совещания и ознакомление с деятельностью научно-исследовательских лабораторий вузов и НИИ Республики Башкортостан.

Всего было заслушано 18 докладов. На первом заседании проф. РАН В.Г. Ненайденко (МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва) рассказал о целях и задачах совещания, о результатах, достигнутых в результате выполнения решений V совещания, состоявшегося в Самаре в 2022 году. Проф. Ю.Н. Климочкин (СамГУ, Самара) в своем выступлении обобщил успехи современной химии адамантана. Проф. А.В. Аксенов (СКФУ, Ставрополь) выделил в своем докладе перспективные методы получения и области применения новых нитросоединений. В докладе проф. Н.А. Аксенова (СКФУ, Ставрополь) были обобщены результаты деятельности научной школы А.В. Аксенова. В докладе проф. В.Р. Флида (ИТХТ им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА, Москва) рассмотрены современные методы физической химии в каталитическом органическом синтезе. Проф. С.А. Сырбу (ИПСА ГПС МЧС России, Иваново) рассказала о научных направлениях деятельности кафедры естественнонаучных дисциплин Ивановской пожарно-спасательной академии. В докладе проф. Л.Г. Воскресенского рассмотрены аспекты получения конденсированных аза-гетероциклических систем. Член-корр. АН РБ С.С. Злотский (УГНТУ, Уфа) обобщил результаты деятельности химических научных школ, созданных в Башкирии в 1970–2020-х годах. Доц. А.С. Малясова (ИГХТУ, Иваново) рассказала о жизни и деятельности проф. О.И. Койфмана.

Краткие сообщения о новинках на рынке современного оборудования и приборов для химических лабораторий представили партнеры совещания – компании «Миллаб» и «Элемент» (Екатеринбург).

Второе заседание совещания началось с доклада проф. Р.Ф. Талипова (УУНиТ, Уфа), который рассказал об успехах и проблемах преподавания органической химии в вузах Башкирии. Доклад проф. Г.М. Бутова (ВолгГУ, Волжский) был посвящен специфике преподавания органической химии в Волжском политехническом институте. Краткий обзор научных достижений кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений представил проф. В.Я. Сосновских (УрФУ, Екатеринбург). Проф. А.С. Фисюк (ОмГТУ, Омск) выделил важность проведения совещаний заведующих кафедрами для осуществления совместных исследований. Проф. Н.В. Ростовский (СПбГУ, Санкт-Петербург) рассказал о направлениях и результатах научных исследований сотрудников кафедры органической химии Санкт-Петербургского государственного университета. Директор института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (Уфа), проф. Д.Ш. Сабиров выделил основные достижения института в области органического синтеза. Проф. В.Д. Дяченко (ЛГПИ, Луганск) в своем выступлении акцентировал внимание на синтетическом потенциале замещенных дицианотио(селено)пиранов. В докладе Т.П. Кустовой (ИвГУ, Иваново) раскрыты особенности бензоилирования дипептидов в водно-органических средах. Закончилось заседание выступлением проф. А.В. Колобова (ИТМО, Санкт-Петербург) об особенностях создания и развития междисциплинарных проектов.

В совещании также приняли участие представители вузов и научных центров Томска, Краснодар, Ярославля и других городов РФ.

В результате обсуждения докладов и насущных вопросов преподавательской и научной деятельности было принято решение о более тесном сотрудничестве вузов в области создания совместных научных проектов и привлечении к участию в мероприятиях совещания представителей родственных кафедр. Местом проведения следующего VII совещания заведующих кафедрами органической химии и родственных специальностей в 2026 году был определен Российский университет дружбы народов (Москва).

С.С. Злотский, С.Ю. Шавишуква