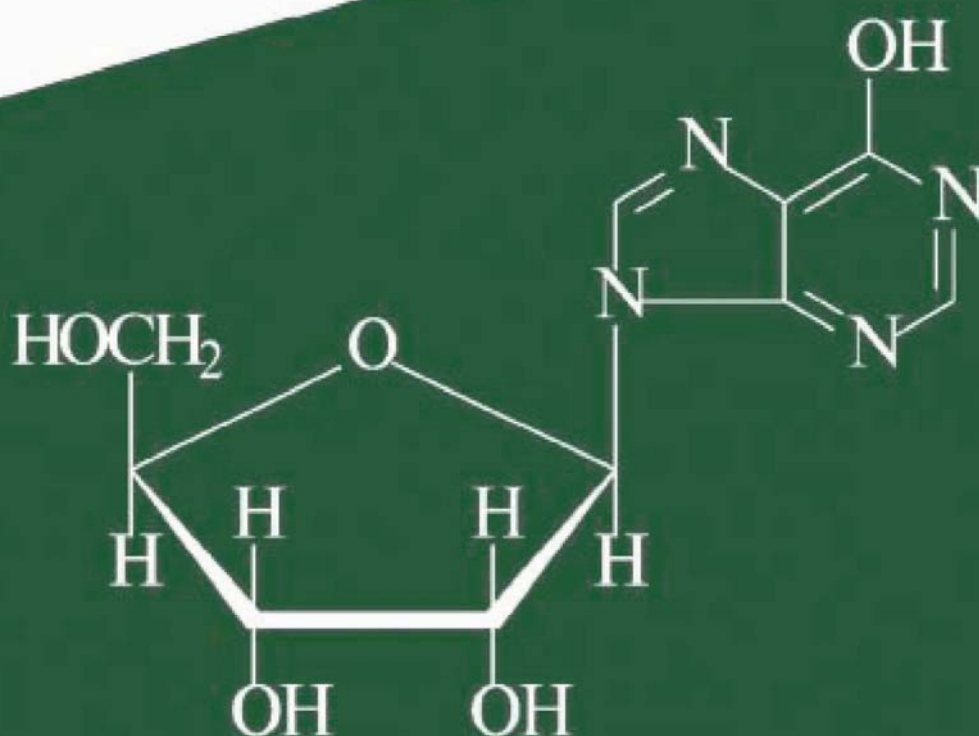




ISSN 0869-8406

БАШКИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ



Том 26 №4 2019

БАШКИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Основан в 1993 г.

Выходит 4 раза в год

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

ИЗДАТЕЛЬ: ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

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

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

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

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

РЕДКОллеГИЯ

НАТАЛИНИ Бенедетто – профессор Университета Перуджа, Италия

ИЛИШ Иштван – руководитель института фармацевтического анализа Университета Сегед, Венгрия

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ХАЛИУМИН Феркат Адельзянович – доктор фармацевтических наук, профессор Башкирского государственного медицинского университета

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

РЕДАКЦИЯ

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

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

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

Журнал распространяется по подписке.

Подписной индекс: Каталог «Газеты и журналы» агентства «РОСПЕЧАТЬ» **18104**. Свободная цена.

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

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

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

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

Сайт журнала: **www.bcj.rusoll.net**.

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

Адрес редакции: 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; каб. 536а; e-mail: reaktiv2003@mail.ru.

Адрес Издателя: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

Адрес типографии: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1, РИО УГНТУ.

Подписано в печать 30.12.2019. Формат 60х84¹/₈. Усл. печ. л. 10,25. Тираж 500 экз. Заказ №213.

Содержание

Contents

Сулейманова А. Р., Климина Е. В., Игнатишина М. Г., Шахмаев Р. Н., Зорин В. В.
Стереоселективный синтез (5Z)-2-метил-9-оксодец-5-ен-3-ин-2-ола

Даминев Р. Р., Каримов О. Х., Шарафутдинов В. М., Исламутдинова А. А., Латыпова Л. Р., Хуснутдинов Р. Н.
Получение и антикоррозионные свойства 2-циклогексиланилина

Торосян Г. О., Оганесян Н. Р.
Синтез и противомикробная активность N,N-диэтиламидов С-алкилацетоуксусной кислоты

Джумаев Ш. Ш., Борисова Ю. Г., Чанышев Р. Р., Латыпов О. Р., Солоп Г. Р., Раскильдина Г. З.
Антикоррозионные свойства некоторых гетероциклических соединений

Ахметова В. Р., Зайнуллин Р. А., Ахмадиев Н. С., Глушкова Н. А., Кунакова Р. В.
Водорастворимый комплекс палладия(II) с бис(1,2-изоксазол-4-илметилсульфанил)этаном: синтез и ростостимулирующая активность в отношении *Saccharomyces cerevisiae*

Мазитова А. К., Сухарева И. А., Аминова Г. К., Насырова Г. М., Удалова Е. А., Сергеев В. А.
Исследование возможностей использования озона в качестве флокулянта

Шавалеев Д. А., Павлов М. Л., Басимова Р. А.
Влияние температуры проведения реакции на результаты газофазного алкилирования бензола этан-этиленовой фракцией

Рулло А. В., Бадикова А. Д., Аблеев Р. И., Масагутов Р. Х., Бейгул Н. А., Журкин О. П., Бежан Д. И.
Углеродный адсорбент в составе модуль-сорбера для исследования пассивной адсорбции углеводородов из модели нефти Баклановского месторождения

Грудников И. Б.
Прогнозирование выхода кокса по коксуемости нефти в процессе коксования остатков перегонки нефти

Аглиуллин М. Р., Куватова Р. З., Мухамедьянова Э. Р.
Кристаллизация силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11 высокой дисперсности

Ольхов А. А., Филатова А. Г., Жулькина А. Л., Иорданский А. Л., Бурмистров А. А.
Синтез и структура ультратонких волокон поли-(3-гидроксибутирата) с наночастицами оксидов кремния и титана, полученных методом электроформования

5 Suleimanova A. R., Klimina E. V., Ignatishina M. G., Shakhmaev R. N., Zorin V. V.
Stereoselective Synthesis of (5Z)-2-Methyl-9-Oxodec-5-En-3-Yn-2-ol

9 Daminev R. R., Karimov O. Kh., Sharafutdinov V. M., Islamutdinova A. A., Latypova L. R., Khusnutdinov R. N.
Obtaining and Anti-Corrosion Properties of 2-Cyclohexylaniline

13 Torosyan G. O., Oganessian N. R.
Synthesis and Antimicrobial Activity of N,N-Diethyl Amides Alkylacetoacetic Acid

17 Dzhumaev Sh. Sh., Borisova Yu. G., Chanyshiev R. R., Latypov O. R., Solop G. R., Raskil'dina G. Z.
Anti-Corrosion Properties of Some Heterocyclic Compounds

21 Akhmetova V. R., Zainullin R. A., Akhmadiev N. S., Glushkova N. A., Kunakova R. V.
Water-Soluble Palladium (II) Complex with Bis(1,2-Isoxazol-4-Ilmetilsulfanil) Ethane: Synthesis and Growth-Stimulating Activity Against *Saccharomyces cerevisiae*

25 Mazitova A. K., Sukhareva I. A., Aminova G. K., Nasyrova G. M., Udalova E. A., Sergeev V. A.
The Study of the Flocculating Effect of Ozone

29 Shavaleev D. A., Pavlov M. L., Basimova R. A.
Effect of the Temperature of Carrying out the Reaction on the Results of the Gas-Phase Alkylation Benzene of Ethane-Ethylene Fraction

32 Rullo A. V., Badikova A. D., Ableev R. I., Masagutov R. Kh., Beigul N. A., Zhurkin O. P., Bezhan D. I.
The Carbon Adsorbent in the Composition of the Module-Sorber for the Study of Passive Adsorption of Hydrocarbons from the Model of Oil of the Baklanovo Deposit

39 Grudnikov I. B.
Prediction of Coke Yield by Oil Coking Ability in the Process of Coking Oil Distillation Residues

42 Agliullin M. R., Kuvatova R. Z., Mukhamedyanova E. R.
Crystallization of High Dispersion Silicoalumophosphate Molecular Sive SAPO-11

46 Ol'khov A. A., Filatova A. G., Zhul'kina A. L., Iordanskiy A. L., Burmistrov A. A.
Synthesis and Structure of Ultra Thin Fibers Poly-(3-Hydroxybutyrate) with Nanoparticles of Silicon and Titanium Oxides Obtained by Electrospinning

Содержание

- Земченкова Г. К., Юмадилов Р. Х., Мрясова Л. М.,
Гарифуллина Н. А., Каримов И. К.
**Новый состав для протравливания семян на основе
тебуконазола и бактерицидов**
- Загидуллин Р. Н., Аминова Э. К., Загидуллин С. Н.,
Абдрашитов Я. М., Мазитова А. К.
**Синтез N,N'-бис(пиперазиноэтил)-этилендиамина
и его производных**
- Мухамадеев Р. У., Бадикова А. Д., Куляшова И. Н.,
Файзрахманов И. С., Сахибгареев С. Р.,
Федина Р. А., Мустафин А. Г.
**Эффективность использования деэмульгатора-ингибитора
коррозии для комплексной подготовки высоковязких
водонефтяных эмульсий**
- Ершова Л. С., Белова Т. П.
**Исследование сорбции бора
промышленными анионитами из модельных растворов,
имитирующих геотермальные теплоносители
в динамическом режиме**
- Солиев Л., Борисов И. М., Набиев А. А.,
Мусоджонов Дж. М., Джаборов И. И.
**Фазовые равновесия в системе
K, Ca // SO₄, CO₃, F-H₂O при 25 °C**

Contents

- 56 Zemchenkova G. K., Yumadilov R. Kh., Mryasova L. M.,
Garifullina N. A., Karimov I. K.
**New Fungicidal Composition for Seed Treatment Based
on Tebuconazole and Bactericides**
- 62 Zagidullin R. N., Aminova E. K., Zagidullin S. N.,
Abdrashitov Ya. M., Mazitova A. K.
**Synthesis of N,N'-Bis(Piperidinoethyl)- Ethylendiamine
and Its Derivatives**
- 68 Mukhamadeev R. U., Badikova A. D., Kulyashova I. N.,
Fayzrakhmanov I. S., Sakhibgareev S. R.,
Fedina R. A., Mustafin A. G.
**The Effectiveness of the Use of a Demulsifier-Corrosion
Inhibitor for the Integrated Preparation of High-Viscosity
Oil-Water Emulsions**
- 74 Ershova L. S., Belova T. P.
**Research of Boron Sorption
by Industrial Anion Exchangers from Model Solutions
of Simulating Geothermal Heat Carriers in Dynamic Mode**
- 78 Soliev L., Borisov I. M., Nabiev A. A.,
Musodzhonova Dzh. M., Dzhaborov I. I.
**Phase-Equilibrium In The System
K, Ca // SO₄, CO₃, F-H₂O at 25 °C**

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

СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ (5Z)-2-МЕТИЛ-9-ОКСОДЕЦ-5-ЕН-3-ИН-2-ОЛА

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра биохимии и технологии микробиологических производств
450062, Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: biochem@rusoil.net

A. R. Suleimanova, E. V. Klimina, M. G. Ignatishina, R. N. Shakhmaev, V. V. Zorin

STEREOSELECTIVE SYNTHESIS OF (5Z)-2-METHYL-9-OXODEC-5-EN-3-YN-2-OL

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450062 Ufa, Russia; e-mail: biochem@rusoil.net

На основе Pd-Cu-катализируемого алкинилирования (5Z)-6-хлоргекс-5-ен-2-она осуществлен стереоселективный синтез (5Z)-2-метил-9-оксодец-5-ен-3-ин-2-ола. Исходный (5Z)-6-хлоргекс-5-ен-2-он получен твердофазным алкилированием ацетоуксусного эфира (Z)-1,3-дихлорпропеном с последующим декарбалькоксилированием образующегося этил (4Z)-2-ацетил-5-хлорпент-4-еноата в модернизированных условиях Крапчо. Кросс-сочетание (5Z)-6-хлоргекс-5-ен-2-она с 2-метилбут-3-ин-2-олом, катализируемое слабосвязанным комплексом $\text{PdCl}_2(i\text{-PrCN})_2$ и CuI в пиперидине, с хорошим выходом (82%) дает целевой (5Z)-2-метил-9-оксодец-5-ен-3-ин-2-ол.

Ключевые слова: кросс-сочетание; енины; реакция Соногашира; (5Z)-2-метил-9-оксодец-5-ен-3-ин-2-ол.

A stereoselective synthesis of (5Z)-2-methyl-9-oxodec-5-en-3-yn-2-ol based on Pd-Cu-catalyzed alkynylation (5Z)-6-chlorohex-5-en-2-one was carried out. The starting (5Z)-6-chlorohex-5-en-2-one was obtained by solid-phase alkylation of acetoacetic ester with (Z)-1,3-dichloropropene, followed by decarbalkoxylation of the resulting ethyl (4Z)-2-acetyl-5-chloropent-4-enoate under modernized Krapcho conditions. The cross-coupling of (5Z)-6-chlorohex-5-en-2-one with 2-methylbut-3-yn-2-ol proceeds in the presence of weakly ligated complex $\text{PdCl}_2(i\text{-PrCN})_2$ and CuI in piperidine to produce corresponding (5Z)-2-methyl-9-oxodec-5-en-3-yn-2-ol in a good yield (82%).

Key words: cross-coupling; enynes; Sonogashira reaction; (5Z)-2-methyl-9-oxodec-5-en-3-yn-2-ol.

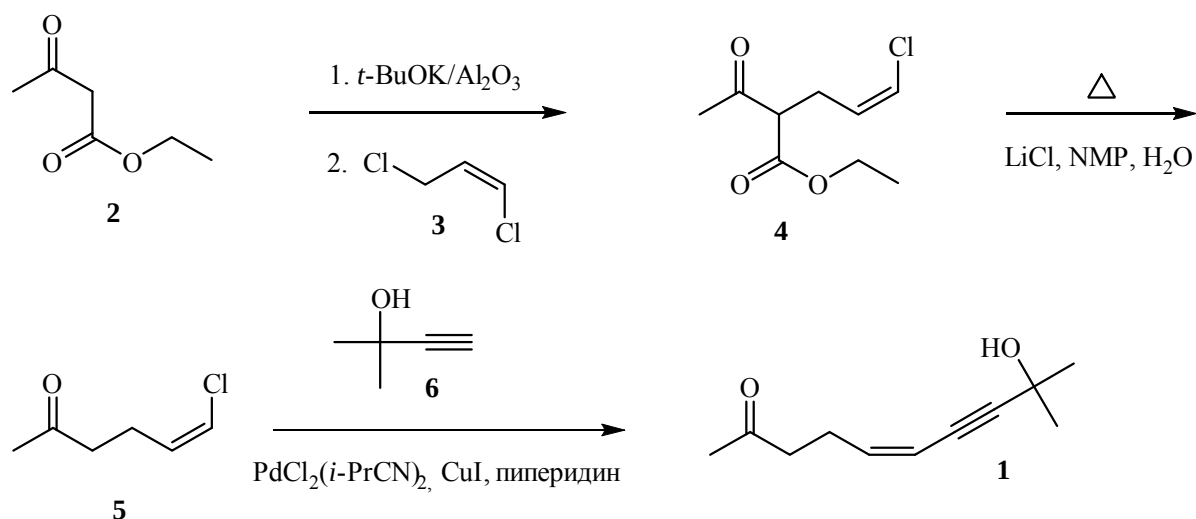
Функционально замещенные енины со строго определенной конфигурацией двойной связи часто встречаются в природе, проявляют разнообразную биологическую активность и находят широкое применение в синтезе практически важных диенов и полиенов, фармакозначимых субстанций, агрохимикатов, и функционализированных аренов ^{1–3}. В настоящее время наиболее удобным и эффективным методом синтеза ениновых соединений является стереоселективное Pd-Cu-катализируемое сочетание винилгалогенидов (псевдогалогенидов) и терминальных алкинов (реакция Соногашира) ^{4–6}. В отличие от винилиодидов или винилбромидов, винилхлориды гораздо реже применяются в качестве электрофильных

партнеров в реакциях кросс-сочетания из-за более прочной связи $\text{Csp}^2\text{-Cl}$ (затрудняющей протекание стадии окислительного присоединения) и отсутствия общих методов их синтеза с приемлемой изомерной чистотой ^{7–13}.

Нами разработан стереонаправленный метод синтеза (5Z)-2-метил-9-оксодец-5-ен-3-ин-2-ола (**1**), предшественника некоторых низкомолекулярных биорегуляторов и важного строительного блока — терминального ацетилен (5Z)-окт-5-ен-7-ин-2-она, легко получаемого из **1** путем щелочного деацетонирования ^{14,15}.

При взаимодействии ацетоуксусного эфира **2** с (Z)-1,3-дихлорпропеном (**3**) на поверхности Al_2O_3 , импрегнированного *t*-BuOK, образуется этил (4Z)-2-ацетил-5-хлорпент-4-еноат (**4**) с хорошим выходом. Твердофазное ал-

Дата поступления 19.09.19



Схема

килирование протекает с высокой селективностью с образованием незначительного количества побочного диалкилированного продукта и полным сохранением конфигурации хлорвинильной группировки. Проведение декарбалькоксилирования **4** в незначительно модернизированных условиях Крапчо (в N-метилпирролидоне при 140–150 °С в присутствии 3 экв. LiCl) приводит к (5*Z*)-6-хлоргекс-5-ен-2-ону (**5**)¹⁶. Кросс-сочетание последнего с 2-метилбут-3-ин-2-олом (**6**) в присутствии слабосвязанного комплекса PdCl₂(*i*-PrCN)₂ и CuI в пиперидине (реакция Соногашира) при комнатной температуре дает целевой (5*Z*)-2-метил-9-оксодец-5-ен-3-ин-2-ол (**1**) с выходом 82% и изомерной чистотой 99% (схема).

Структура, стереохимическая индивидуальность и конфигурация двойной связи полученных соединений была подтверждена высокоэффективным ГЖХ-анализом, данными ЯМР-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии. (*Z*)-конфигурация двойной связи однозначно следует из небольшой КССВ (10.7 Гц) винильных атомов водорода енина **1**.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записаны в CDCl₃ на приборах Bruker AM-300 [300.13 (¹H) и 75.47 МГц (¹³C)], AV-500 [500.13 (¹H) МГц и 125.76 МГц (¹³C)]. Химические сдвиги в спектрах ЯМР ¹H измеряли относительно ТМС, в спектрах ЯМР ¹³C относительно сигнала растворителя (δ_C 77.00 м.д.). Хромато-масс-спектральный анализ проводили на приборе GCMS-QP2010S Shimadzu (электронная ионизация при 70 эВ, диапазон детектируемых масс 33–500 Да). Использовали капиллярную ко-

лонку HP-1MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), температура испарителя 300 °С, температура ионизационной камеры 200 °С. Анализ проводили в режиме программирования температуры от 50 до 300 °С со скоростью 10 °С/мин, газ-носитель — гелий (1.1 мл/мин).

Этил (4*Z*)-2-ацетил-5-хлорпент-4-еноат (4**).** Активированный Al₂O₃ (10 г) перемешивали с раствором 0.56 г (5 ммоль) *t*-BuOK в 10 мл *трет*-бутилового спирта в атмосфере аргона в течение 20 мин, после чего растворитель полностью удаляли под вакуумом. К сухому остатку добавляли 0.65 г (5 ммоль) ацетоуксусного эфира **2** и интенсивно перемешивали 1 ч в инертной атмосфере. Затем добавляли 0.55 г (5 ммоль) (*Z*)-1,3-дихлорпропена (**3**) и интенсивно перемешивали еще 8 ч до завершения реакции (контроль методом ГЖХ). Твердую массу промывали этилацетатом на короткой колонке, растворитель удаляли под вакуумом. Сырой продукт очищали методом колоночной хроматографии (SiO₂, гексан — этилацетат, 9:1→8:2). Выход 0.80 г (78%). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.28 т (3H, CH₃CH₂O, *J* 7.1 Гц), 2.26 с (3H, CH₃C=O), 2.76 т (2H, =CHCH₂, *J* 7.1 Гц), 3.56 т (1H, CHC=O, *J* 7.1 Гц), 4.21 к (2H, CH₃CH₂O, *J* 7.1 Гц), 5.77 к (1H, =CHCH₂, *J*_{вин} 7.1 Гц), 6.12 д (1H, =CHCl, *J*_{вин} 7.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м.д.: 13.91 (CH₃CH₂O), 25.35 (=CHCH₂), 28.82 (CH₃C=O), 58.06 (CHC=O), 61.48 (CH₃CH₂O), 120.55 (=CHCl), 127.32 (=CHCH₂), 168.84 (OC=O), 201.95 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 161(3), 133(3), 99(4), 81(3), 53(6), 51(4), 44(4), 43(100), 42 (3), 41 (4).

(5*Z*)-6-хлоргекс-5-ен-2-он (5**).** Смесь 0.307 г (1.5 ммоль) этил (4*Z*)-2-ацетил-5-хлорпент-4-еноата (**4**), 54 мг (3 ммоль) H₂O, 0.19 г (4.5 ммоль) LiCl в 3 мл N-метилпирролидона

перемешивали в течение 8 ч при 140–150 °С до полной конверсии субстрата (контроль методом ГЖХ). Затем добавили 15 мл воды и 20 мл этилацетата, органический слой отделяли, водный слой обрабатывали этилацетатом (2 × 20 мл). Объединенные органические слои промывали водой, сушили MgSO_4 и концентрировали. Сырой продукт очищали методом колоночной хроматографии (SiO_2 , гексан-этилацетат, 9:1). Выход 0.157 г (79%). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.16 с (3H, C^1H_3), 2.44–2.60 м (4H, C^3H_2 , C^4H_2), 5.79 к (1H, C^5H , $J_{\text{винс}}$ 7.0 Гц), 6.05 д (1H, C^6HCl , $J_{\text{винс}}$ 7.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , $\delta_{\text{с}}$, м.д.: 21.18 (C^4), 29.63 (C^1), 41.80 (C^3), 118.94 (C^6), 129.91 (C^5), 207.51 (C^2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 132(1) [M] $^+$, 97(35), 89(8), 75(6), 55(3), 54(21), 53(19), 51(4), 43(100), 41(3).

(5Z)-2-метил-9-оксодец-5-ен-3-ин-2-ол (1). К суспензии 0.133 г (1 ммоль) (5Z)-6-хлоргекс-5-ен-2-она (5), 12 мг (0.06 ммоль) CuI , 9 мг (0.03 ммоль) $\text{PdCl}_2(i\text{-PrCN})_2$ в 1 мл пиперидина прибавили 0.109 г (1.3 ммоль) 2-

метилбут-3-ин-2-ола (6). Реакционную смесь перемешивали 5 ч при комнатной температуре в атмосфере аргона и обрабатывали диэтиловым эфиром (10 мл) и водой (5 мл). Органический слой отделяли, водный слой экстрагировали эфиром (3×5 мл). Объединенные органические слои промывали насыщенным раствором NH_4Cl , сушили MgSO_4 и концентрировали. Сырой продукт очищали методом колоночной хроматографии. Выход 0.148 г (82%). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.55 с (6H, CH_3), 2.17 с (3H, C^1H_3), 2.54–2.57 м (4H, C^3H_2 , C^4H_2), 5.49 д (1H, C^6H , $J_{\text{винс}}$ 10.7 Гц), 5.86–5.91 м (1H, C^5H). Спектр ЯМР ^{13}C , $\delta_{\text{с}}$, м.д.: 24.35 (C^4), 30.94 (C^1), 31.36 (2 CH_3), 42.38 (C^3), 65.42 (C^9), 78.18 (C^7), 99.01 (C^8), 109.75 (C^6), 141.48 (C^5), 208.26 (C^2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 162(8), 161(6), 147(9), 119(26), 105(6), 91(18), 79(10), 77(12), 43(100), 41(8), 39(7).

Литература

1. Negishi E.I., Anastasia L. Palladium-Catalyzed Alkynylation // *Chem. Rev.*— 2003.— V.103.— Pp.1979-2018.
2. Nicolaou K.C., Dai W.M. Chemistry and Biology of the Eneidyne Anticancer Antibiotics // *Angew. Chem. Int. Ed.*— 1991.— V.30.— Pp.1387-1416.
3. Игнатишина М.Г., Сулейманова А.Р., Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В. Одно-реакторный синтез изомеров 1-(ундец-2-ен-4-ин-1-ил)пиперидина // *Баш. хим. ж.*— 2019.— Т.26, №1.— С.14-17.
4. Chinchilla R., Najera C. The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry // *Chem. Rev.*— 2007.— V.107.— Pp.874-922.
5. Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Абдуллина Э.А., Зорин В.В. Pd-катализируемый синтез 2-алкинилпроизводных 19 β ,28-эпокси-18 α -олеан-1-ен-3-она // *ЖОрХ.*— 2017.— Т.53, №11.— С.1668-1672.
6. Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Васильева А.Н., Зорин В.В. Однореакторный синтез N-2,4-ениновых циклических аминов. // *ЖОХ.*— 2019.— Т.89, №3.— С.472-474.
7. Homogeneous catalysis for unreactive bond activation / Ed. by Shi Z.-J. Hoboken: John Wiley & Sons, 2014.— 648 p.
8. Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.S., Zorin V.V. Fe-Catalyzed synthesis of (13Z)-eicos-13-en-10-one, the main sex pheromone component of *Carposina niponensis* // *Chem. Nat. Compd.*— 2017.— Т.53, №1.— С.128-131.

References

1. Negishi E.I., Anastasia L. [Palladium-Catalyzed Alkynylation]. *Chem. Rev.*, 2003, vol.103, pp.1979-2018. doi: 10.1021/cr020377i.
2. Nicolaou K.C., Dai W.M. [Chemistry and Biology of the Eneidyne Anticancer Antibiotics]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1991, vol.30, no.11, pp.1387-1416. doi: 10.1002/anie.199113873.
3. Ignatishina M.G., Suleimanova A.R., Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Zorin V.V. *Odnoreaktorny sintez izomerov 1-(undets-2-yen-4-in-1-il)piperidina* [One-pot synthesis of isomers of 1-(undec-2-en-4-yn-1-yl)piperidine]. *Bashkirskii Khimicheskii Zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2019, vol.26, no.1, pp.14-17. doi: 10.17122/bcj-2019-1-14-17.
4. Chinchilla R., Najera C. [The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry]. *Chem. Rev.*, 2007, vol.107, pp.874-922. doi: 10.1021/cr050992x.
5. Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Abdullina E.A., Zorin V.V. [Pd-catalyzed synthesis of 2-alkynyl derivatives of 19 β ,28-epoxy-18 α -olean-1-en-3-one]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2017, vol.53, no.11, pp.1705-1709. doi: 10.1134/S1070428017110173.
6. Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Vasilyeva A.N., Zorin V.V. [One-pot synthesis of N-2,4-enyne cyclic amines]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2019, vol.89, no.3, pp.540-542.
7. [Homogeneous catalysis for unreactive bond activation]. Ed. by Shi Z.-J. Hoboken: John Wiley & Sons, 2014, 648 p.
8. Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.S., Zorin V.V. [Fe-Catalyzed synthesis of (13Z)-eicos-13-en-10-one, the main sex pheromone component of

9. Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В. Альтернативный синтез альверина // ЖОрХ.— 2017.— Т.53, №6.— С.818-820.
10. Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В. Fe-катализируемое кросс-сочетание 3-хлорпроп-2-ен-1-иламинов с *втор*-бутилмагний-бромидом // ЖОХ.— 2014.— Т.84, №8.— С.1394-1396.
11. Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Акимова Д.А., Зорин В.В. Fe-катализируемый синтез метил-(2*E*,4*Z*)-дека-2,4-диеноата — компонента половых феромонов гравера обыкновенного и фасоловой зерновки. // ЖОХ.— 2017.— Т.87, №7.— С.1211-1213.
12. Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В. Fe-Катализируемый синтез флунаризина и его (Z)-изомера // ЖОХ.— 2016.— Т.86, №8.— С.1395-1398.
13. Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Akimova D.A., Zorin V.V. Stereoselective Synthesis of Pear Ester // Chem. Nat. Compd.— 2017.— V.53, №6.— Pp.1017-1019.
14. Dictionary of alkaloids. Ed. J. Buckingham. Boca Raton: CRC Press, 2010.— 2374 p.
15. Xu K., Sun S., Zhang G., Yang F., Wu Y. One-pot synthesis of unsymmetrical diarylacetylenes via Sonogashira/deacetonation/Sonogashira cross-coupling of two different aryl chlorides with 2-methyl-3-butyne-2-ol // RSC Adv.— 2014.— V.4.— Pp.32643-32646.
16. Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Алиева Р.М., Зорин В.В. Синтез изомерно чистых δ -хлор- γ -винилкетонов // ЖОХ.— 2017.— Т.87, №10.— С.1723-1727.
9. Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Zorin V.V. [Alternative synthesis of alverine]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2017, vol.53, no.6, pp.832-835. doi: 10.1134/S1070428017060045.
10. Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Zorin V.V. [Fe-catalyzed cross-coupling of 3-chloroprop-2-en-1-ylamines with *sec*-butylmagnesium bromide]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2014, vol.84, no.8, pp.1638-1640. doi: 10.1134/S1070363214080349.
11. Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.S., Akimova D.A., Zorin V.V. [Fe-catalyzed synthesis of methyl-(2*E*,4*Z*)-deca-2,4-dienoate, a component of sex pheromones of *Pityogenes chalcographus* and *Acanthoscelides obtectus*]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2017, vol.87, no.7, pp.1638-1640.
12. Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Zorin V.V. [Fe-catalyzed synthesis of flunarizine and its (Z)-isomer]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2016, vol.86, no.8, pp.1969-1972. doi: 10.1134/S107036321608034X.
13. Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Akimova D.A., Zorin V.V. [Stereoselective Synthesis of Pear Ester]. *Chem. Nat. Compd.*, 2017, vol.53, no.6, pp.1017-1019.
14. [Dictionary of alkaloids]. Ed. J. Buckingham. Boca Raton, CRC Press, 2010, 2374 p.
15. Xu K., Sun S., Zhang G., Yang F., Wu Y. [One-pot synthesis of unsymmetrical diarylacetylenes via Sonogashira/deacetonation/Sonogashira cross-coupling of two different aryl chlorides with 2-methyl-3-butyne-2-ol]. *RSC Adv.*, 2014, vol.4, pp.32643-32646.
16. Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.S., Alieva R.M., Zorin V.V. [Synthesis of isomerically pure δ -chloro- γ -vinylketones]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2017, vol.87, no.10, pp.2472-2476.

Р. Р. Даминев (д.т.н., проф.)¹, О. Х. Каримов (к.т.н., доц.)¹, В. М. Шарафутдинов (к.х.н., инж.)¹,
А. А. Исламудинова (к.т.н., доц.)¹, Л. Р. Латыпова (асп.)², Р. Н. Хуснутдинов (к.х.н., с.н.с.)²

ПОЛУЧЕНИЕ И АНТИКОРРОЗИЙНЫЕ СВОЙСТВА 2-ЦИКЛОГЕКСИЛАНИЛИНА

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет, филиал в г. Sterlitamak
453118, г. Sterlitamak, пр. Октября, 2; тел. (3473)242512, e-mail: karimov.oleg@gmail.com

² Уфимский институт химии УФИЦ РАН
450054 г. Уфа, пр. Октября, 71; тел. (347) 2356022

R. R. Daminev¹, O. Kh. Karimov¹, V. M. Sharafutdinov¹,
A. A. Islamutdinova¹, L. R. Latypova², R. N. Khusnutdinov²

OBTAINING AND ANTI-CORROSION PROPERTIES OF 2-CYCLOHEXYLANILINE

¹ Ufa State Petroleum Technological University

2, Prospekt Oktyabrya Str., 453118, Sterlitamak, Russia; ph. (3473)242512, e-mail: karimov.oleg@gmail.com

² Ufa Institute of Chemistry of Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences
71, prospekt Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia; ph. (347)2356022

Гидрированием 2-(2-циклогексенил)анилина на катализаторе Pd/C получен 2-циклогексиланилин. Найдены оптимальные условия проведения процесса, при которых реакция протекает в кинетическом режиме. Проведены сравнительные испытания гидрированного и негидрированного аминов в качестве ингибитора кислотной коррозии стали. Оба соединения показали примерно одинаковый результат, степень защиты от коррозии превышает 90%.

Ключевые слова: гидрирование; ингибиторы коррозии; 2-(2-циклогексенил)анилин; 2-циклогексиланилин.

2-cyclohexylaniline obtained by hydrogenation of 2-(2-cyclohexenyl)-aniline on the catalyst Pd/C. Optimal conditions for the process by which the reaction proceeds in the kinetic mode were found. Comparative tests of hydrogenated and non-hydrogenated amines as an inhibitor of acid corrosion of steel have been carried out. Both compounds showed approximately the same result, the degree of protection against corrosion exceeds 90%.

Key words: corrosion inhibitors; 2-(2-cyclohexenyl) aniline; 2-cyclohexyl aniline; hydrogenation.

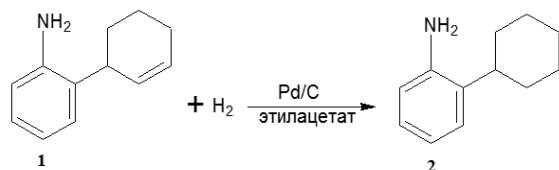
Ароматические амины с непредельными заместителями аллильного типа получают реакцией аминоперегруппировки по Кляйзену¹⁻⁴. Благодаря активным функциональным группам, имеющимся в подобных структурах, они являются перспективными реагентами для получения различных азотсодержащих соединений, в том числе имеющих прикладное значение⁵⁻⁶. Несмотря на обилие работ по превращениям орто-аллилариламинов, их гидрирование по двойной связи до сих пор почти не изучено. Это можно объяснить тем, что при гидрировании исчезает двойная связь, и вещество становится менее привлекательным для дальнейших превращений. Но, с другой стороны, при гид-

рировании образуется новое вещество и, возможно, оно будет обладать более интересными потребительскими свойствами по сравнению с исходными непредельными аминами. Представлялось интересным также проверить активность двойной связи в такого типа соединениях в реакции гидрирования.

В настоящей работе исследована реакция гидрирования 2-(2-циклогексенил)анилина **1** и проведено сравнительное изучение антикоррозионных свойств исходного и полученного аминов. В качестве катализатора был выбран Pd/C, так как предварительные опыты показали, что на менее активных катализаторах, например, никелевых, реакция идет очень медленно. В качестве растворителя использовали этилацетат, концентрация **1** составляла 50 г/л.

Дата поступления 27.08.19

Реакция протекает по следующей схеме:



Опыты проводили в термостатированном реакторе, соединенном с манометрической установкой, позволяющей следить за скоростью поглощения водорода (рис. 1). Реактор располагали на платформе с регулируемой скоростью вращения. Объем поглощенного водорода пересчитывали на нормальные условия.

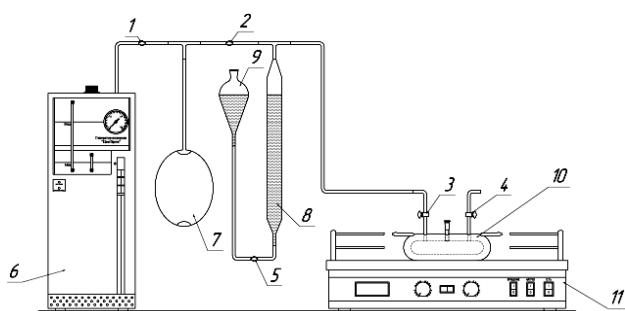


Рис. 1. Установка для гидрирования при нормальном давлении: 1–5 – краны; 6 – генератор водорода; 7 – буферная емкость; 8 – цилиндрический сосуд; 9 – напорный резервуар; 10 – реактор гидрирования; 11 – перемешивающее устройство.

В первой серии опытов мы установили зависимость скорости поглощения водорода от скорости перемешивания реакционной массы при комнатной температуре и атмосферном давлении (рис. 2).

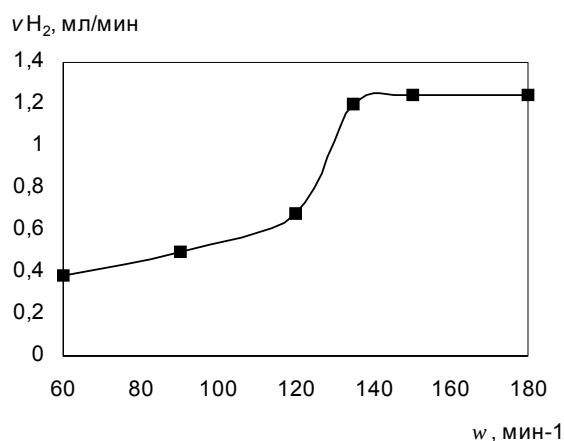


Рис. 2. Зависимость скорости поглощения H₂ от скорости перемешивания

Как видно из рисунка, при низких оборотах перемешивающего устройства скорость реакции зависит от скорости перемешивания, т.е. реакция протекает в диффузионном режиме, а при $\omega > 135 \text{ мин}^{-1}$ процесс переходит в кинетический режим. Дальнейшие опыты проводили при $\omega = 140 \text{ мин}^{-1}$.

Следующая серия опытов посвящена подбору оптимального соотношения 1 : катализатор. Для этого при $T = 20^\circ \text{C}$ и $\omega = 140 \text{ мин}^{-1}$ провели опыты с разным количеством катализатора. Масса амина во всех опытах составила 1.00 г, 20 мл раствора. Результаты представлены на рис. 3 и 4. Из рис. 4 следует, что увеличение количества катализатора до определенного предела приводит к линейному росту скорости реакции, но в дальнейшем этот рост замедляется. Видимо, с увеличением дозы катализатора скорость поглощения водорода снова начинает ли-

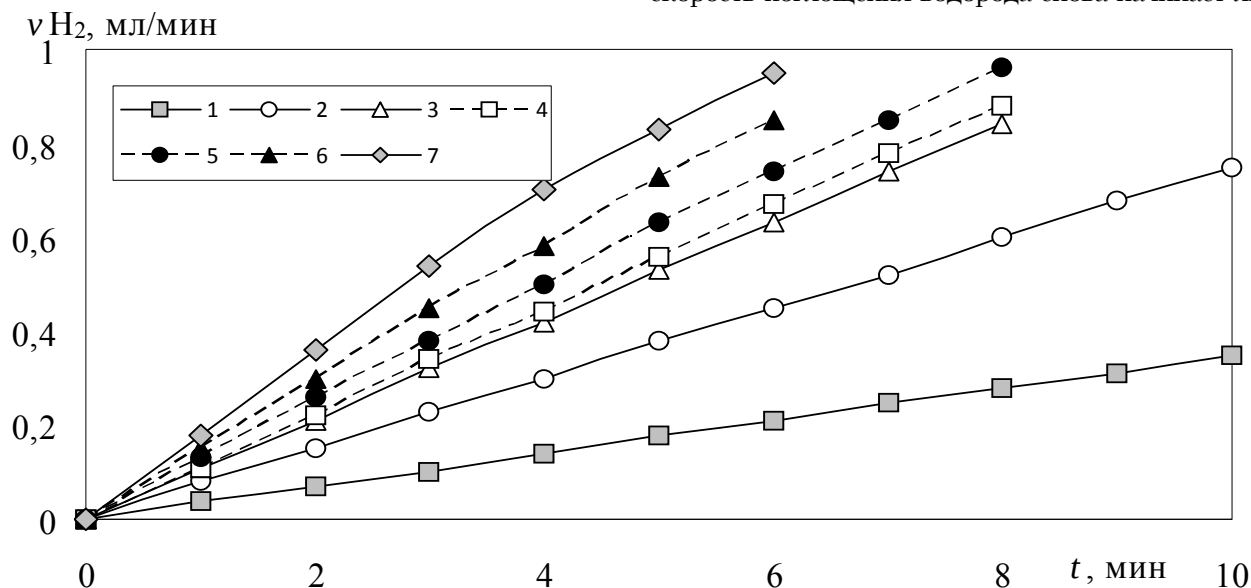


Рис. 3. Кинетические кривые поглощения H₂ при разных соотношениях 1 : катализатор. $T = 20^\circ \text{C}$, $\omega = 140 \text{ мин}^{-1}$, $m(1) = 1.0 \text{ г}$. $m(\text{Pd/C})$: 1 – 0.05; 2 – 0.1; 3 – 0.15; 4 – 0.20; 5 – 0.25; 6 – 0.30; 7 – 0.30 ($\omega = 180 \text{ мин}^{-1}$).

митироваться скоростью доставки его в зону реакции. Действительно, для соотношения **1** : катализатор, равного 1 : 0,3, кривая поглощения водорода при $\omega = 180 \text{ мин}^{-1}$ располагается заметно выше, чем при $\omega = 140 \text{ мин}^{-1}$ (рис. 3, кривые 6 и 7), что подтверждает наши предположения. Зависимость скорости гидрирования **1** от температуры изучали в интервале 0–50 °С (рис. 5).

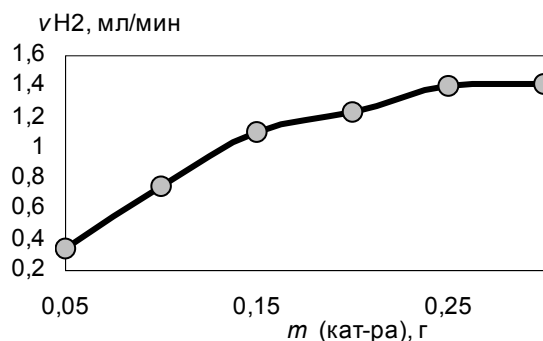


Рис. 4. Зависимость скорости поглощения H_2 от количества катализатора, $m(1) = 1,0 \text{ г}$

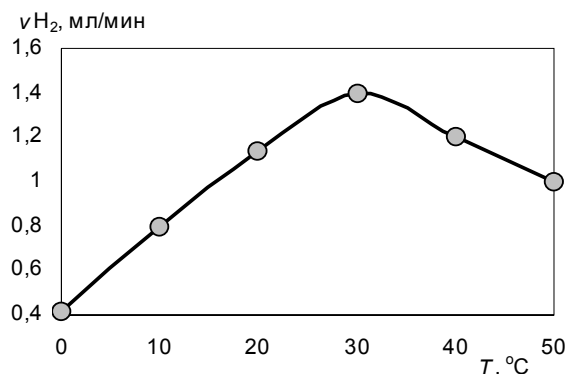


Рис. 5. Зависимость скорости гидрирования **1** от температуры

Сначала скорость реакции ожидаемо растет, но затем начинает падать. Это можно объяснить тем, что этилацетат — легколетучий растворитель, и при нагревании давление его паров в реакторе над жидкой фазой повышается, парциальное давление водорода падает и, соответственно, снижается скорость гидрирования.

Таким образом, оптимальными условиями для гидрирования амина **1** на Pd/C являются температура 20–30 °С и соотношение **1** : катализатор, равное 1 : 0,15 (мас.). В этих условиях нами осуществлено исчерпывающее гидрирование амина **1**, полная конверсия которого достигалась за 15 ч с практически количественным выходом **2**. Строение полученного амина **2** установлено спектральными методами.

Известно, что сами амины и некоторые их производные являются ингибиторами коррозии стали в растворах минеральных кислот⁸. В данной работе выполнены сравнительные испытания антикоррозионной активности негид-

рированного (**1**) и гидрированного (**2**) аминов в растворе HCl с массовой долей кислоты 24%. Оба вещества показали близкие результаты, степень защиты стали достигала 90% (табл. 1).

Таблица 1
Результаты лабораторных испытаний соединений **1**, **2** в качестве ингибитора коррозии стали марки Ст3

Соединение	Дозировка, % мас.	Степень защиты, %
1	0.2	80.5
1	0.3	85.0
1	0.5	90.6
1	1.0	94.3
2	0.2	78.4
2	0.3	83.1
2	0.5	87.3
2	1.0	91.5

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР 1H и ^{13}C сняты на приборе Bruker AM-300 с рабочей частотой 300 и 75 МГц, растворитель $CDCl_3$, внутренний стандарт ГМДС. Исходный амин **1** синтезировали по известной методике, физико-химические характеристики соответствуют литературным⁸. Водород получали на генераторе водорода «ЦветХром».

Методика гидрирования амина **1**. В реактор **10** (рис. 1) загружали расчетное количество предварительно тонко измельченного в ступке катализатора Pd/C и добавляли 20 мл раствора **1** в этилацетате с массовой концентрацией 50 г/л. Реактор слегка вращали вручную так, чтобы раствор смочил катализатор. Из генератора водорода **6** при открытом кране **1** и закрытом кране **2** заполняли буферную емкость **7** водородом. Закрывали кран **1** и, открыв краны **2–4**, при выключенном перемешивающем устройстве **11** и полностью заполненном жидкостью сосуде **8**, продували систему водородом. Затем закрывали последовательно краны **4** и **3** и при открытом кране **5** заполняли цилиндрический сосуд **8** водородом из буферной емкости **7** до нижней отметки, создавая незначительное избыточное давление водяного столба. Закрывали кран **2**, открывали кран **3** и включали перемешивающее устройство **11**, установив заданную скорость перемешивания. Одновременно с этим включали секундомер. За процессом гидрирования следили по объему поглощенного водорода, и вычисляли начальную скорость реакции.

Получение анилина 2. В коническую колбу, снабженную барботером и обратным холодильником, поместили 1,5 г мелкоизмельченного катализатора Pd/C, добавили 300 мл ра-

створа **1** в этилацетате с массовой концентрацией 50 г/л (масса чистого субстрата 15 г). При перемешивании на магнитной мешалке и комнатной температуре пропускали водород в течение 15 ч. После реакции катализатор отфильтровывали, растворитель отгоняли, остаток перегоняли в вакууме. Получили 13.8 г (92%) продукта **2**, т.кип. 108–109 °С (1 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , $\delta/\text{м.д.}$, $J/\text{Гц}$): 1.29–1.37 м (1H, H^{4a}), 1.43–1.51 м (4H, H^{2a} , H^{3a} , H^{5a} , H^{6a}), 1.81–1.85 м (1H, H^{4b}), 1.92–1.96 м (4H, H^{2b} , H^{3b} , H^{5b} , H^{6b}), 2.50–2.55 м (1H, H^1), 3.72 уш.с. (2H, NH_2), 6.72 д (1H, J 7.7, H^3), 6.83 т (1H, J 7.7, H^5), 7.06 т (1H, J 7.7, H^4), 7.17 д (1H, J 7.7, H^6). Спектр ЯМР ^{13}C : 26.42 ($\text{C}^{4'}$); 27.22 ($\text{C}^{3'}$, $\text{C}^{5'}$); 32.88 ($\text{C}^{2'}$, $\text{C}^{6'}$); 38.46 ($\text{C}^{1'}$); 115.97 (C^3); 119.14 (C^5); 126.02 (C^6); 126.48 (C^4); 132.05 (C^2); 143.26 (C^1).

Методика испытаний на антикоррозийную активность. Обезжиренные и высушенные до постоянной массы образцы размером

$20 \times 25 \times 0.5$ мм, изготовленные из стали марки Ст. 3 ГОСТ 380-2005, выдерживали в 24%-ном растворе HCl в течение 6 ч при температуре 22 °С. Параллельно проводились опыты с добавлением ингибитора. По истечении времени экспозиции образцы извлекали, промывали водой, удаляли продукты коррозии, выдерживали 1 ч в эксикаторе и взвешивали на аналитических весах. Скорость коррозии (ρ) определяли по формуле:

$$\rho = \Delta m / (s \cdot t),$$

где ρ — изменение массы образца, г;
 s — площадь поверхности образца, м^2 ;
 t — время испытания, ч.

Степень защиты (z) определяли по формуле:

$$z = (\rho_1 - \rho_2) \cdot 100\% / \rho_1,$$

где ρ_1 и ρ_2 — соответственно скорости коррозии в среде без ингибитора и в ингибированной среде, $\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$.

Литература

1. Majumdar K.C., Brattacharyya T.J., Chattopadhyay B., Sinha B. Recent Advances in the Aza-Claisen Rearrangement // *Synthesis*.— 2009.— №13.— Pp. 2117-2142.
2. Castro A. M. M. Claisen Rearrangement over the Past Nine Decades // *Chemical Reviews*.— 2004.— V.104, №6.— Pp.2939-3002.
3. Sharma P., Kaur N., Jain S., Kishore D. Amino-Claisen's rearrangement of N-allylarylamines: a versatile precursor to the palladium catalyzed hetroannulation to indoles // *J. Curr. Chem. Pharm. Sc.*— 2013.— V.13, №1.— Pp.80-89.
4. Абдрахманов И.Б., Мустафин А.Г., Шарафутдинов В.М. Перегруппировка Кляйзена в ряду ароматических аминов.— Уфа: Гилем, 2014.— 168 с.
5. Гатауллин Р.Р. Получение гетероциклических соединений из N- и C-алкениланилинов // *Вестник СПбГУ. Сер. 4.*— 2014.— В.1.— С.51-70.
6. Гатауллин Р.Р., Кажанова Т.В., Кудашев А.Р., Давыдова В.А., Исмагилова А.Ф., Зарудий Ф.С., Абдрахманов И.Б. Синтез и местноанестезирующая активность α -амино-2-(2-циклопентенил) ацетанилидов // *Хим.-фарм. журнал.*— 1999.— №4.— С.17-19.
7. Абдрахманов И.Б., Шарафутдинов В.М., Толстиков Г.А. Амино-Кляйзеневская перегруппировка как метод синтеза C-циклоалкениланилинов // *Изв. АН СССР. Сер. хим.*— 1982.— №9.— С.2160-2162.
8. Иванов Е. С. Ингибиторы коррозии металлов в кислотных средах.— М.: Металлургия, 1986.— 175 с.

References

1. Majumdar K.C., Brattacharyya T.J., Chattopadhyay B., Sinha B. [Recent Advances in the Aza-Claisen Rearrangement]. *Synthesis*, 2009, no.13, pp.2117-2142.
2. Castro A. M. M. [Claisen Rearrangement over the Past Nine Decades]. *Chemical Reviews*, 2004, vol.104, no.6, pp.2939-3002.
3. Sharma P., Kaur N., Jain S., Kishore D. [Amino-Claisen's rearrangement of N-allylarylamines: a versatile precursor to the palladium catalyzed hetroannulation to indoles]. *J. Curr. Chem. Pharm. Sc.*, 2013, vol.13, no.1, pp.80-89.
4. Abdrakhmanov I.B., Mustafin A.G., Sharafutdinov V.M. *Peregruppirovka Klyaizena v ryadu aromaticeskikh aminov* [Kleisen rearrangement in a series of aromatic amines]. Ufa, Gilem Publ., 2014, 168 p.
5. Gataullin R.R. *Poluchenie geterotsiklicheskih soedinenii iz N- i C-alkenilanilinov* [Obtaining heterocyclic compounds from N- and C-alkenylanilines]. *Vestnik of Saint Petersburg University. Ser. 4*, 2014, vol.1, pp.51-70.
6. Gataullin R.R., Kazhanova T.V., Kudashev A.R., Davydova V.A., Ismagilova A.F., Zarudii F.S., Abdrakhmanov I.B. *Sintez i mestnoanesteziruyushchaya aktivnost' α -amino-2-(2-tsiklopentenil) atsetanilidov* [Synthesis and local anesthetic activity of α -amino-2-(2-cyclopentenyl) acetanilides]. *Khimiko-Farmatsevticheskii Zhurnal*, 1999, no.4, pp.17-19.
7. Abdrakhmanov I.B., Sharafutdinov V.M., Tolstikov G.A. *Amino-Kliaizenovskaya peregruppirovka kak metod sinteza S-tsikloalkenilanilinov* [Amino-Kleisen rearrangement as a method for the synthesis of C-cycloalkenylanilines]. *Izv. AN SSSR. Ser. khim.* [Izvestiya AN SSSR Chemical series], 1982, no.9, pp.2160-2162.
8. Ivanov E. S. *Ingibitory korrozii metallov v kislotnykh sredakh* [Inhibitors of metal corrosion in acidic media]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986, 175 p.

Г. О. Торосян (д.х.н., проф., зав. каф.), Н. Р. Оганесян (к.х.н., доц.)

СИНТЕЗ И ПРОТИВОМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ N,N-ДИЭТИЛАМИДОВ С-АЛКИЛАЦЕТОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Национальный политехнический университет Армении,
кафедра химико-биологических и экологических технологий,
0009, г. Ереван, ул. Теряна, 105, тел. (37493)998830, gagiktorosyan@seua.am

G. O. Torosyan, N. R. Oganessian

SYNTHESIS AND ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF N,N-DIETHYL AMIDES ALKYLACETOACETIC ACID

National polytechnic university of Armenia
0009, Yerevan, Teryan 105, ph. (37493)998830, e-mail: gagiktorosyan@seua.am

Исследовано алкилирование N,N-диэтиламида ацетоуксусной кислоты в условиях межфазного катализа с использованием 1,3-дихлорбутена-2, бензилхлорида и децилхлорида. Установлено, что селективное моно-С-алкилирование изучаемого амида следует осуществлять в двухфазной каталитической системе «жидкость—жидкость», используя в качестве межфазного катализатора промышленное поверхностное активное вещество из ряда четвертичных аммониевых солей — катамин АБ. С целью получения продукта ди-С,С-алкилирования исходного амида реакцию необходимо проводить в суперосновной среде. Показано, что при введении в структуру амида децильного радикала образующееся соединение проявляет выраженные противомикробные свойства.

Ключевые слова: алкилирование; бензилхлорид; децилхлорид; С,С-диалкилирование; 1,3-дихлорбутен-2; длинноцепочечный углеводородный радикал; N,N-диэтиламид ацетоуксусной кислоты; катамин АБ; межфазный катализ; межфазный катализатор; промышленное поверхностное активное вещество; противомикробная активность; селективное моно-С-алкилирование; система «жидкость—жидкость»; суперосновная среда.

Известно, что амиды ацетоуксусной кислоты (ААУК) обладают широким спектром полезных свойств, в частности, биологической активностью ¹. Известно также, что N,N-диэтиламид ацетоуксусной кислоты в результате четырехкомпонентной реакции по Ганчу превращается в соединение с выраженной биоло-

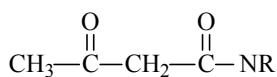
The results on the alkylation of N,N-diethylamide of acetoacetic acid in phase transfer catalysis condition are presented. Here used as the alkyl halides 1,3-dichlorobutene-2, benzyl chloride and, decyl chloride. It was found that selective mono-C-alkylation of the studied amide should be carried out in a two-phase «liquid—liquid» catalytic system. As an phase transfer catalyst was used an industrial surface active substance from a series of quaternary ammonium salts, catamine AB. In order to obtain the product of the di-C-alkylation of the starting amide, the reaction must be carried out in a super basic medium. It was shown that the introduction of a decyl radical into the amide structure gives the compound pronounced antimicrobial properties.

Key words: alkylation; antimicrobial activity; benzyl chloride; catamine AB; C,C-dialkylation; 1,3-dichlorobutene-2; decyl chloride; N,N-diethylamide of acetoacetic acid; industrial surface active compound; long-chain hydrocarbon radical; phase transfer catalysis, phase transfer catalyst; selective mono-C-alkylation; system «liquid—liquid»; super-basic system.

гической активностью ². На наш взгляд, это связано с насыщением структуры исходного амида арил-алкильными группами.

Ранее нами был разработан метод синтеза ААУК, с помощью которого синтезированы соединения 1–4 ³, не обладающие, однако, выраженными противомикробными свойствами.

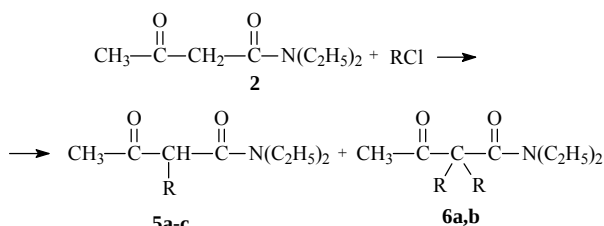
Дата поступления 21.03.10



1–4

R = 1 (CH₃)₂; 2 (C₂H₅)₂; 3 (CH₂)₅; 4 [(CH₂)₂]₂O.

В надежде, что введение в структуру ААУК бензильных и длинноцепочечных углеводородных групп придаст соединениям данного класса выраженные противомикробные свойства, был осуществлен синтез N,N-диэтиламидов алкилпроизводных ААУК. Алкилирование осуществлено ранее разработанным в нашей группе методом межфазного катализа (МФК), а также в суперосновной среде.



R: a – CH₂CH=CClCH₃; b – CH₂C₆H₅; c – C₁₀H₂₁

Таблица 1
Алкилирование N,N-диэтиламида
ацетоуксусной кислоты алкилгалогенидами*

№	Алкилгалогенид	Выход продуктов алкилирования, %	
		моно-С-	ди-С,С-
1	1,3-ДХБ (а)	76.7 (5a)	6.5 (6a)
2	БХ (б)	63.0 (5b)	4.5 (6b)
3	ДХ (с)	14.0 (5c)	-
4	БХ **	31.5 (5b)	-
5	БХ ***	11.0 (5b)	43.0 (6b)

* – в ДФКС «жидкость–жидкость»;

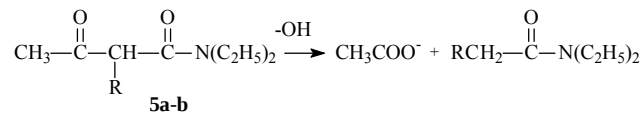
** – в ДФКС в отсутствие катамина АБ;

*** – в суперосновной среде.

Из полученных данных следует, что ДФКС «жидкость–жидкость» обеспечивает селективное С-алкилирование амида с высоким выходом (опыты 1 и 2). Однако алкилирование исследуемого амида децилхлоридом проходит с очень низким выходом продукта 5c – 14%. Выход продуктов реакции алкилирования, как типичной реакции нуклеофильного замещения, зависит от электрофильности, а также стерических затруднений алкилгалогенидов. Здесь же слабым по электрофильности, а также наиболее пространственно затрудненным является децилхлорид, что и приводит к соответствующему низкому выходу алкилированного продукта 5c. Необходимо отметить, что выход амида 5c не повышался после 2 часов перемешивания, в дальнейшем же наблю-

дался только щелочной гидролиз исходного и полученного амидов.

Наряду с образованием продукта алкилирования наблюдалось также образование незначительного количества (4–6 %) продуктов кислотного расщепления исходного и алкилированных амидов.



R: a – CH₂CH=CClCH₃; b – CH₂C₆H₅

В системе ДМСО/порошок КОН (суперосновная среда) при температуре 80 °С в течение 1ч получен в основном продукт диалкилирования (табл. 1). Из вышеизложенного следует, что селективное моноалкилирование N,N-диэтиламида АУК необходимо осуществлять в системе ДФКС «жидкость–жидкость».

Введение в структуру амида длинноцепочечного углеводородного радикала (C₁₀H₂₁) придает соединению выраженные противомикробные свойства в отношении грамположительных микроорганизмов (табл. 3).

Из полученных результатов следует, что N,N-диэтиламиды алкил-ацетоуксусной кислоты (5a, 5b, 5c) проявляют противомикробную активность при минимальной подавляющей концентрации (МПК) по отношению к *Staphylococcus aureus*. Эти соединения, по всей вероятности, представляют значительный интерес для синтеза лекарственных средств с узким спектром противомикробного действия. Хотя соединение 5c – N,N-диэтиламид децилацетоуксусной кислоты синтезируется с очень низким выходом (табл. 2), очень низкое значение МПК делает перспективными дальнейшие исследования по оптимизации его синтеза с целью повышения выхода продукта.

Таблица 2
Противомикробная активность образцов
(мкг/мл)

Амид	Химическое название	МПК, мкг/мл	
		<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>
2	N,N-диэтиламид ацетоуксусной кислоты	-	-
5a	N,N-диэтиламид (3-хлор-2-бутенил) ацетоуксусной кислоты	15.6	250
5b	N,N-диэтиламид бензилацетоуксусной кислоты	15.6	-
5c	N,N-диэтиламид децилацетоуксусной кислоты	0.12	-

Следует отметить, что соединение **5a** — N,N-диэтиламид(3-хлор-2-бутенил)ацетоуксусной кислоты, весьма активно также и по отношению к *Escherichia coli*, что свидетельствует о возможности его более многоцелевого использования.

Экспериментальная часть

Структуру полученных соединений подтверждали данными ЯМР ^1H и ИК спектроскопии, а также данными ВЭЖХ-МС. Спектры ЯМР ^1H регистрировали на ЯМР-спектрометре Varian MERCURY-300 (300 МГц), в $\text{DMSO}-d_6$, внутренний стандарт — HMDS. ИК спектры регистрировали на ИК спектрометре SPECORD M-80. Ход реакции и чистоту соединений контролировали с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе бутанол : уксусная кислота : вода (8 : 1 : 1).

Анализ N,N-диэтиламида децилацетоуксусной кислоты проводили с использованием также ВЭЖХ/МС (высокоэффективная жидкостная хроматография/масс-спектрометрия) с применением системы растворителей — метанол, ацетонитрил и деионизированная вода, поставляемой Carl Roth (Германия). Исследование проводилось с использованием ВЭЖХ, Shimadzu Nexera X2, оснащенного контроллером CBM-20A, двумя бинарными насосами LC-30AD, соединенными с дегазатором DGU-20A5R, автосамплером SIL-30ACMP и блоком температуры колонки CTO-30A (Sciex, Германия). В X Bridge C8 использовали колонки (1.0 мм × 100 мм) с размером адсорбентов 3.5 мкм и диаметром пор 136 (Waters, США). LC, что с помощью источника ионов Turbo V[™] (Sciex, США) соединен с масс-спектрометром Sciex Triple Quad[™] 4500 (Sciex, США). Обработка данных проводилась с использованием программного обеспечения Analyst 1.6.3 (Sciex, Германия).

Общая методика алкилирования N,N-диэтиламида ацетоуксусной кислоты в двухфазной каталитической системе (ДФКС) «жидкость—жидкость».

Опыты проводили при мольном соотношении амида, алкилгалогенида, щелочи и катамина АБ, равном 1 : 1.2 : 2 : 0.1. Смесь амида, алкилгалогенида и катамина АБ интенсивно перемешивали в трехгорлой колбе с обратным холодильником и капельной воронкой, которую нагревали на кипящей водяной бане. Водный раствор щелочи добавляли по каплям в течение 20 мин. Нагревание и перемешивание продолжали еще 40 мин, реакционную смесь

экстрагировали хлороформом, хлороформный экстракт сушили над сульфатом магния, хлороформ отгоняли, а остаток перегоняли в вакууме. Результаты алкилирования амида **2** 1,3-дихлорбутеном-2, бензилхлоридом и децилхлоридом в условиях МФК приведены в табл. 1.

Алкилирование осуществляли также в системе DMSO /порошок КОН (суперосновная среда) при мольном соотношении амида, алкилгалогенида, щелочи, равном 1 : 1.2 : 2, при 80 °С в течение 1 ч.

Полученные соединения (табл. 3) представляют собой жидкости светло-желтого цвета, растворимые в бутаноле, этаноле, ДМФА, DMSO , нерастворимые в воде.

Таблица 3

Характеристики N,N-диэтиламида алкил-ацетоуксусной кислоты

Соединение	Выход, %	R_f^*	$T_{\text{кип}}$ °С
5a	77.0	0.80	142-143
5b	68.0	0.77	189-190
5c	14.0	0.91	185-186
6a	6.5	0.82	163-165
6b	4.5	0.90	200-201

Примечание. R_f^* — в системе бутанол : уксусная кислота : вода (8 : 1 : 1).

В их ИК-спектрах присутствуют полосы валентных колебаний карбонильной группы при 1660-1670 cm^{-1} , CON группы при 1720-1730 cm^{-1} , а также 1500, 1590, 1640 cm^{-1} при **5a, 6a** и 1470, 1590, 1610, 1630 cm^{-1} в случае **5b, 6b**.

В спектрах ЯМР ^1H **5b** и **6b** соединений имеются мультиплет группы $\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ при 0.51-0.86 и синглеты двух метильных групп амида при 0.87 и 1.06 м.д., а также 2.56 (2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) и 4.32 (1H, CHCH_2) для **5b** и 2.55-2.60 (4H, $2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) для **6b**.

Масс-спектр N,N-диэтиламида децилацетоуксусной кислоты дает преимущественно однозарядные протонированные ионы-предшественники $[\text{M}+\text{H}]^+$ при m/z 297.8. В масс-спектре ионов продукта наиболее распространенные и согласованные ионы наблюдались при m/z 197.9.

Изучение противомикробной активности производных N,N-диэтиламида ацетоуксусной кислоты.

Противомикробная активность соединений **2**, **5a-c** изучена серийным разведением в жидкой питательной среде по отношению к тест-штаммам:

а) *Staphylococcus aureus*, как наиболее устойчивый вид из кокковой группы бактерий;

б) *Escherichia coli*, как наиболее устойчивый вид из грамотрицательных микроорганизмов семейства кишечных бактерий.

Исходная концентрация соединений — 1000 мкг/мл. Микробная нагрузка составляла 250 000 микробных тел/мл при температуре 37 °С. Была определена минимальная подавляющая концентрация (МПК), при которой подавляется рост микроорганизмов.

Литература

1. Courturier P., Blanc P., Frajdenrajch S. Derives de lamorpholideacetylacetique // Bull. Soc. Chim. Fr.— 1962.— №3.— Pp.594-595.
2. Гейн В.Л., Казанцева М.И., Курбатова А.А. Синтез 2,6-диметил-N³,N⁵,4-триарил-1,4-дигидропиридин-3,5-дикарбоксамидов // ЖОрХ.— 2011.— Т.47, №7.— С.1103-1104.
3. Торосян Г.О., Гекчян Г.Г., Паносян Г.А., Григорян Р.Т., Бабаян А.Т. Амиды ацетоуксусной кислоты // ЖОрХ.— 1982.— Т.18, №7.— С.1413-1416.

References

1. Courturier P., Blanc P., Frajdenrajch S. [Derives de lamorpholideacetylacetique]. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, no.3, pp.594-595.
2. Gein V.L., Kazantseva M.I., Kurbatova A.A. [Synthesis of N³,N⁵,4-triaryl-2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxamides]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2011, vol.47, no.7, pp.1123-1124.
3. Torosyan G.O., Gekchyan G.G., Panosyan G.A., Grigoryan R.T., Babayan A.T. *Amidy atsetouk-susnoi kisloty* [Amides of acetoacetic acid]. *Zhurnal organicheskoi khimii* [Journal of Organic Chemistry], 1982, vol.18, no.7, pp.1413-1416.

Ш. Ш. Джумаев (асп.), Ю. Г. Борисова (к.х.н., преп.), Р. Р. Чанышев (д.т.н., проф.),
О. Р. Латыпов (д.т.н., проф.), Г. Р. Солоп (к.т.н., доц.), Г. З. Раскильдина (к.х.н., доц.)

АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел. (347)2420854, e-mail: graskildina444@mail.ru

Sh. Sh. Dzhumaev, Yu. G. Borisova, R. R. Chanyшев,
O. R. Latypov, G. R. Solop, G. Z. Raskil'dina

ANTI-CORROSION PROPERTIES OF SOME HETEROCYCLIC COMPOUNDS

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450062 Ufa, Russia; ph. (347) 2420854, e-mail: graskildina444@mail.ru

Изучена эффективность снижения скорости коррозии углеродистой стали 20 в модельной коррозионной среде (ГОСТ 9.502-82) в присутствии ряда амидов, содержащих 1,3-диоксациклановые фрагменты. Оценка защитного эффекта проводилась на приборе «Монитор-2М» методом поляризационного сопротивления. Результаты тестирования показали, что среди испытанных гетероциклических соединений максимальный антикоррозионный эффект проявляют амиды, имеющие в своем строении 1,3-диоксолановую группу.

Ключевые слова: амиды; ацетали; замещенные 1,3-диоксоланы и 1,3-диоксаны; ингибиторы коррозии; сложные эфиры.

The efficiency of reducing of the corrosion rate of carbon steel 20 in a model corrosion medium (GOST 9.502-82) in the presence of a number of amides containing 1,3-dioxacyclane fragments was studied. Assessment of the protective effect was carried out on the device «Monikor-2M» by the method of polarization resistance. Testing results showed that among studied heterocyclic compounds, amides with 1,3-dioxolane group in their structure exhibit the maximum anti-corrosion effect.

Key words: acetals; amides; corrosion inhibitors; esters; substituted 1,3-dioxolanes and 1,3-dioxanes.

Одним из видов антикоррозионных мероприятий является ингибиторная защита внутренней поверхности трубопроводов, основанная на применении химических реагентов - ингибиторов коррозии¹. Из анализа компонентного состава реагентов, используемых в нефтегазовом комплексе², следует, что высокий защитный эффект обеспечивается в основном соединениями, содержащими в своем строении атомы кислорода и/или азота (1,3-диоксациклоалканы, циклические и линейные эфиры, амины, амиды и др.). Ранее^{3,4} было показано, что циклические ацетали и их гетероаналоги являются эффективными ингибиторами коррозии низкоуглеродистых и низколегированных сталей в кислотных и сероводородсодержащих средах. В продолжение работ в этой области нами были синтезированы различные заме-

щенные амиды, антикоррозионная активность которых была протестирована в модельной коррозионной среде (ГОСТ 9.502-82).

Так, на основе ранее синтезированных⁵⁻⁷ сложных эфиров монохлоруксусной кислоты **1a, б**, содержащих 1,3-диоксолановые заместители, морфолина **2a** и диэтиламина **2б**, были получены амиды **3a-г** (схема 1).

При взаимодействии (2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метил хлороацетата (**1a**) и (5-этил-1,3-диоксан-5-ил)метил-2-хлороацетата (**1б**) с морфолином **2a** и диэтиламином **2б** в среде ДМСО при 80 °С за 8–10 ч были получены соединения **3a-г** с выходами 50–90 %.

Реакцией хлорангидрида бензойной кислоты **4** с N-бензил-1-1(1,3-диоксолан-4-ил)метиламином **5a** и N-бензил-1-1(2,2-дихлорциклопропил)-метиламином **5б** в среде ДМФА при 60 °С синтезированы амиды **6a, б** с выходами, близкими к количественному (схема 2).

Дата поступления 04.10.19

Следует отметить, что вторичные амины **5a,б** были получены по ранее известной методике ⁸ с использованием ТЭБАХ, ДМСО и гидроксида калия.

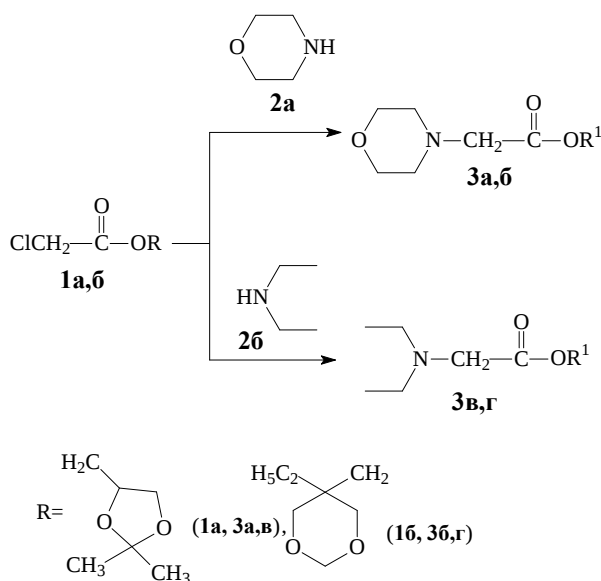


Схема 1.

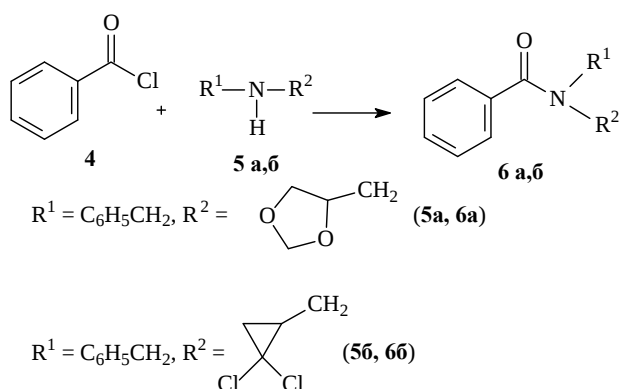
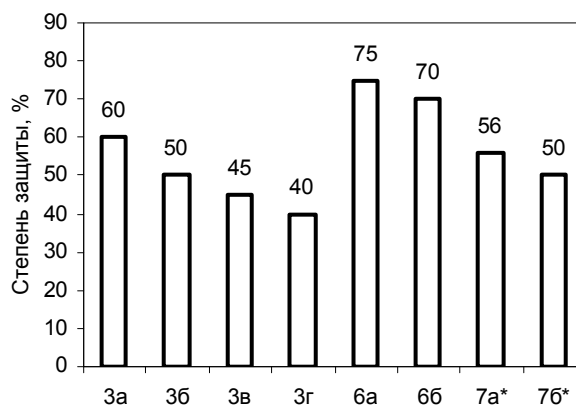


Схема 2.

Скорость электрохимической коррозии в модельной коррозионной среде (ГОСТ 9.502-82) образцов из стали 20 (ГОСТ 1050-2013) определяли с помощью прибора (индикатора коррозии) «Монитор - 2М» по известной методике ⁹. Синтезированные соединения **3a-г**, **6a,б** с массовой концентрацией действующего вещества 0.1 г/л в 1,4-диоксане добавляли в модельную коррозионную среду (ГОСТ 9.502-82). Продолжительность анализа составляла 150 мин. Результаты проведенных испытаний представлены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что наибольшую антикоррозионную эффективность среди изученного ряда синтезированных соединений **3a-г** и **6a,б** проявили соединения **6a** (75%) и **6б** (70%), а наименьшую – вещества **3в,г** (45 и 40 % соответственно). Можно предположить, что

наличие амидной связи способствует гидрофильности молекул **3a-г** и **6a,б** и увеличивает степень хемосорбции на поверхности металла.



*Состав модельной коррозионной среды (ГОСТ 9.502-82), мг/дм³: NaCl – 914, MgSO₄ – 250, Na₂SO₄ – 1924, NaHCO₃ – 361, CaCl₂ – 237.

Результаты антикоррозионных исследований соединений **7a,б были ранее описаны в работах ^{10, 11}

Рис. 1. Эффективность снижения плотности коррозионного тока (степень защиты, %) в присутствии веществ **3a-г**, **6a,б**, **7a,б**.

Сравнение данных по эффективности снижения плотности коррозионного тока в присутствии реагентов **3a-г**, **6a,б** согласуется с ранее описанными результатами для соединений N-бензил-(1,3-диоксолан-4-ил)метиламин **7a** и N-бензил-1-1-(2,2-дихлорциклопропил)-метиламин **7б** ^{10, 11} (рис. 1).

Экспериментальная часть

Скорость электрохимической коррозии в модельной коррозионной среде (ГОСТ 9.502-82) образцов из стали 20 (ГОСТ 1050-2013) определяли с помощью прибора (индикатора коррозии) «Монитор -2М» по известной методике ⁹. Синтезированные соединения **3a-г**, **6a,б** с массовой концентрацией действующего вещества 0.1 г/л в 1,4-диоксане добавляли в модельную коррозионную среду (ГОСТ 9.502-82). Продолжительность анализа составляла 150 мин.

Хроматографический анализ продуктов реакции выполняли на хроматографе HRGC 5300 Mega Series «Carlo Erba» с пламенно-ионизационным детектором, газ-носитель – гелий, расход 30 мл/мин, колонка капиллярная длиной 25 м, фаза поли-[5%-дифенил-95%-диметилсилоксан]), температура анализа 50–280 °C с программированным нагревом 8 °C/мин. Масс-спектры получали на приборе Кристалл-5000 М. Условия анализа: капиллярная колонка длиной 30 м, фаза CR-5-ms, температура в ко-

лонке от 80 до 280 °С, температура переходной линии 300 °С, температура источника ионов 300 °С. Повышение температуры происходило со скоростью 20 °С / мин. Газ-носитель — гелий. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре «Bruker AVANCE-500» (1H 500.13 МГц) в CDCl₃.

Общая методика получения **3а-в**.

Смесь 0.1 моль эфира **1а,б**, 0.2 моль амина **2а,б**, 80 мл ДМСО (либо ДМФА) перемешивали при $t = 80$ °С в течение 8-10 ч. По окончании реакции реакционную смесь охлаждали, сушили над хлоридом кальция, фильтровали и упаривали. Целевые продукты выделяли при пониженном давлении.

2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метил морфолин-4-ил-ацетат (3а). Выход 90%. $T_{\text{кип}} = 100$ °С (3 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J, Гц): 1.3 (с, 3H, C⁷H₃), 1.40 (с, 3H, C⁶H₃), 3.68 (дд, 1H, C⁴H, ²J 6.1, ³J 6.1, ³J 4.4), 4.00-4.05 (дд, 2H, C¹²H₂, ²J 6.9), 4.11 (дд, 2H, C⁵H₂, ²J 6.1, ³J 6.1), 4.30 (дд, 2H, C⁸H₂, ²J 4.4, ³J 6.1). ЯМР ¹³C, $\delta_{\text{с}}$, м.д.: 25.21 (C⁷), 26.56 (C⁶), 40.66 (C¹²), 61.58 (C⁸), 63.66 (C⁴), 73.17 (C⁵), 109.93 (C²), 167.13 (C¹⁰). Масс-спектр m/e , ($I_{\text{отн}}$, %): М⁺ нет, 193/195(40/8), 101(22), 77/79(18/4), 57(16), 43(100), 41(8).

2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метил N,N-диэтилглицинат (3б).

Выход 50%. $T_{\text{кип}} = 104$ °С (2 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J, Гц): 1.29 (с, 3H, C⁷H₃), 1.35 (с, 3H, C⁶H₃), 3.68-3.75 (м, 1H, C⁴H), 3.90-4.05 (м., 2H, C⁵H₂), 4.32 (дд, 2H, C⁸H₂, ²J 4.4, ³J 6.1), 7.03-7.64 (м., 4H, Ph-). ЯМР ¹³C, $\delta_{\text{с}}$, м.д.: 23.54 (C⁷), 40.32 (C¹²), 62.69 (C⁸), 64.75 (C⁴), 72.61 (C⁵), 108.91 (C²), 167.71 (C¹⁰).

(5-этил-1,3-диоксан-5-ил)метил - морфолин-4-ил-ацетат (3в). Выход 90%. $T_{\text{кип}} = 117-119$ °С (1 мм. рт. ст.). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J, Гц): 0.87 с (3H, C¹H₃), 1.23 т (2H, C⁷H₂, ³J 6.1), 2.00 с (3H, C¹¹H₃), 3.55 д (2H, 2C⁵⁺⁴H_а, J 6.0), 3.80 д (2H, 2C⁵⁺⁴H_б, J 6.1), 4.18 д (2H, C⁹H₂, ²J 4.0), 4.61 д (1H, C¹²H_а), 4.96 д (1H, C¹²H_б), 5.50 с (1H, C²H_а), 6.00 с (1H, C²H_б). ЯМР ¹³C, $\delta_{\text{с}}$, м.д.: 6.98 (C¹), 18.29 (C¹¹), 23.93

(C⁷), 36.64 (C⁶), 63.98 (C⁹), 71.93 (2C⁵⁺⁴), 94.20 (C²), 125.54 (C¹²), 136.18 (C⁵), 167.07 (C=O).

(5-этил-1,3-диоксан-5-ил) метил N,N-диэтилглицинат (3г). Выход 50%. $T_{\text{кип}} = 104$ °С (2 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J, Гц): 0.87 с (3H, C¹H₃), 1.23 т (2H, C⁷H₂, ³J 6.1), 2.00 с (3H, C¹¹H₃), 3.55 д (2H, 2C⁵⁺⁴H_а, J 6.0), 3.80 д (2H, 2C⁵⁺⁴H_б, J 6.1), 4.18 д (2H, C⁹H₂, ²J 4.0), 4.61 д (1H, C¹²H_а), 4.96 д (1H, C¹²H_б), 5.50 с (1H, C²H_а), 6.00 с (1H, C²H_б). ЯМР ¹³C, $\delta_{\text{с}}$, м.д.: 6.98 (C¹), 18.29 (C¹¹), 23.93 (C⁷), 36.64 (C⁶), 63.98 (C⁹), 71.93 (2C⁵⁺⁴), 94.20 (C²), 125.54 (C¹²), 136.18 (C⁵), 167.07 (C=O).

Общая методика получения **6а,б**.

К смеси 0.05 моль амина и 0.05 моль (4 г) пиридина при перемешивании добавляли 0.05 моль (7 г) хлорангидрида бензойной кислоты. Смесь перемешивали в течение 3 ч. Затем в реакционную массу вливали смесь из 15 г льда и 30 мл 1М HCl. Органический остаток отделяли, сушили, отфильтровывали и отгоняли растворитель.

N-бензил-N-[(1,3-диоксолан-4ил)метил]-бензамид (6а). Выход 80%. $T_{\text{кип}} = 87$ °С (3 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J, Гц): 3.22-3.37-3.43 м (2H, C¹H₂), 3.62 т (1H, C⁵H_а, ²J 7.8, ³J 7.8), 3.87 т (1H, C⁵H_б, ²J 7.8, ³J 7.8), 4.44-4.50 м (1H, C⁴H), 4.75 с (2H, C¹H₂), 4.82 с (1H, C²H_а), 4.99 с (1H, C²H_б), 7.20-7.62 м (10H, Ph-). ЯМР ¹³C, $\delta_{\text{с}}$, м.д.: 46.31 (C¹), 54.02 (C³), 67.72 (C⁵), 75.08 (C⁴), 95.01 (C²), 127.49, 127.96, 128.08, 128.31, 128.45, 128.51, 128.76, 129.03, 129.38, 129.54, 133.12, 138.32 (Ph-), 169.04 (C=O)

N-бензил-N-[(2,2-дихлорциклопропил)метил]-бензамид (6б). Выход 90%. $T_{\text{кип}} = 104$ °С (2 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J, Гц): 1.22 т (1H, C²H_а, ²J 7.3, ³J 7.6), 1.59 д.д (1H, C²H_б, ²J 6.8, ³J 10.8), 2.04-2.16 м (1H, C³H), 3.41 д.д (1H, C¹H_а, ²J 13.8, ³J 7.9), 3.98 д.д (1H, C¹H_б, ²J 13.8, ³J 7.8), 4.67 с (2H, CH₂), 7.10-7.47 м (10H, Ph-). ЯМР ¹³C, $\delta_{\text{с}}$, м.д.: 25.34 (C²), 26.45 (C³), 51.19 (C⁴), 55.06 (C⁵), 60.14 (C⁶), 126.24, 127.91, 128.29, 128.36, 128.85, 129.11, 130.01, 130.52, 132.10, 132.75, 134.53, 137.04 (Ph-), 168.72 (C=O)

Литература

1. Фархутдинова А.Р., Мукатдисов Н.И., Елпидинский А.А., Гречухина А.А. Составы ингибиторов коррозии для различных сред // Вестник Казанского технологического университета. — 2013. — №4. — С.272-276.
2. Латыпов О.Р., Бугай Д.Е. Ингибиторы коррозии в нефтегазовой промышленности. — Уфа: Изд-во УГНТУ, 2013. — 74 с.

References

1. Farkhutdinova A.R., Mukatdisov N.I., Elpidinsky A.A., Grechukhina A.A. *Sostavy ingibitorov korrozii dlya razlichnykh sred* [The compositions of corrosion inhibitors for various environments]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2013. no.4. pp.272-276.
2. Latypov O.R., Bugay D.E. *Ingibitory korrozii v neftegazovoy promyshlennosti* [Inhibitors of

3. Солоп Г.Р., Шавшукова С.Ю., Габитов А.И., Бугай Д.Е., Злотский С.С. Разработка органических ингибиторов коррозии оборудования нефтяных производств // Вестник Академии наук РБ.— 2015.— Т.20, №4(80).— С.74-82.
4. Рахманкулов Д.Л., Зенцов В.Н., Гафаров Н.А., Бугай Д.Е., Габитов А.И., Латыпова Ф. Н. Ингибиторы коррозии Т.3. Основы технологии получения и применения ингибиторов коррозии.— М.: Интер, 2005.— 346 с.
5. Бугай Д.Е., Каштанова Л.Е., Лаптев А.Б., Голубев М.В. Разработка состава ингибитора коррозии на основе отходов производства синтетических жирных кислот // Баш. хим. ж.— 1998.— Т.5, №4.— С.58-60.
6. Яковенко Е.А., Байбуртли А.В., Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З. О-ацилирование диоксановых спиртов хлорангидридами. // Баш. хим. ж.— 2017.— Т.24, №2.— С.52-56.
7. Джумаев Ш.Ш., Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З., Шавшукова С.Ю. Синтез сложных эфиров на основе ацеталей глицерина и формалей этиола // Баш. хим. ж.— 2019.— Т.26, №2.— С.25-29.
8. Валиев В.В., Раскильдина Г.З., С.С. Злотский Синтез третичных аминов, содержащих гемдихлорциклопропановый и циклоацетальный фрагменты // ЖПХ.— 2016.— Т.89, вып. 2.— С.53-57.
9. Черепашкин С.Е., Латыпов О.Р., Кравцов В.В. Методы исследования коррозии оборудования нефтегазового комплекса.— Уфа: ООО «Монография», 2016.— 104 с.
10. Миракян С.М., Латыпов О.Р., Бугай Д.Е., Раскильдина Г.З. Поляризационные исследования ингибирующей эффективности некоторых вторичных аминов // Баш. хим. ж.— 2017.— Т.24, №2.— С.42-45.
11. Миракян С.М., Латыпов О.Р., Бугай Д. Е., Раскильдина Г.З., Чанышев Р.Р., Злотский С.С. Торможение электрохимической коррозии некоторыми карбо- и гетероциклическими соединениями // Баш. хим. ж.— 2017.— Т.24, №1.— С.15-17.
- corrosion in the oil and gas industry]. Ufa, USPTU Publ., 2013, 74 p.
3. Solop G.R., Shavshukova S.Y., Gabitov A.I., Bugay D.E., Zlotsky S.S. *Razrabotka organicheskikh ingibitorov korrozii oborudovaniya neftnykh proizvodstv* [Development of organic corrosion inhibitors of oil production equipment]. *Vestnik Akademii nauk Respubliki Bashkortostan* [Bulletin of the Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan]. 2015, vol.20, no.4 (80), pp.74-82.
4. Rakhmankulov D. L., Zentsov V. N., Gafarov N. A., Bugaj D. E., Gabitov A. I., Latypova F. N. *Osnovy tehnologii polucheniya i primeneniya ingibitorov korrozii* [The basic technology of production and application of corrosion inhibitors]. Moscow, Inter Publ., 2005. 346 p.
5. Bugay D. E., Kashtanova L. E., Laptev A. B., Golubev M. V *Razrabotka sostava ingibitorov korrozii na osnove otkhodov proizvodstva sinteticheskikh zhirnykh kislot* [Development of corrosion inhibitor composition of the base of waste production of synthetic fatty acids]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir chemical journal], 1998, vol.5, no.4, pp.58-60.
6. Yakovenko E.A., Bayburtli A.V., Borisova Yu.G., Raskil'dina G.Z. *O-atsilirovaniye dioksanovykh spirtov khloridami kislot* [O-acylation of dioxane alcohols with acid chlorides]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir chemical journal], 2017, vol. 24, no. 2, pp. 52-56.
7. Dzhumaev Sh. Sh, Borisova Yu. G., Shavshukova S. Yu., Raskil'dina G.Z. *Sintez slozhnykh efirov na osnove atsetaley glitserina i formalей etriola* [Synthesis of esters based on glycerine acetals and trimethylolpropane formals]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir chemical journal], 2019, vol. 26, no 2. pp. 25-29.
8. Raskil'dina G.Z., Valiev V.F., Zlotskii S.S. [Synthesis of tertiary amines containing gem-dichlorocyclopropane and cycloacetal fragments]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2016, vol.89, no.5, pp.753-757.
9. Cherepashkin S.E., Latypov O.R., Kravtsov V.V. *Metody issledovaniya korrozii oborudovaniya neftegazovogo kompleksa* [Methods for the study of corrosion of oil and gas complex equipment]. Ufa, LLC Monografiya Publ., 2016, 104 p.
10. Mirakyan S.M., Latypov O.R., Bugay D.E., Raskil'dina G.Z. *Polyarizatsionnye issledovaniya ingibiruyushei effektivnosti nekotorykh vtorichnykh aminov* [Polarization researches of corrosion inhibition by some secondary amines]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir chemical journal], 2017, vol.24, no.2, pp.42-45.
11. Mirakyan S.M., Latypov O.R., Bugay D.E., Raskil'dina G.Z., Chanyshv R.R., Zlotsky S.S. *Tormozhenie elektrokhimicheskoy korrozii nekotorymi karbo- i geterotsiklicheskimy soedineniyami* [Inhibition of electrochemical corrosion by some carbo- and heterocyclic compounds]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir chemical journal], 2017, vol.24, no.1, pp. 15-17.

В. Р. Ахметова (д.х.н., проф.)¹, Р. А. Зайнуллин (д.х.н., проф.)²,
Н. С. Ахмадиев (к.х.н., н.с.)¹, Н. А. Глушкова (магистрант)², Р. В. Кунакова (д.х.н., проф.)²

ВОДОРАСТВОРИМЫЙ КОМПЛЕКС ПАЛЛАДИЯ(II) С БИС(1,2-ИЗОКСАЗОЛ-4-ИЛМЕТИЛСУЛФАНИЛ)ЭТАНОМ: СИНТЕЗ И РОСТОСТИМУЛИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ В ОТНОШЕНИИ *SACCHAROMYCES CEREVISIAE*

¹ Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
лаборатория гетероатомных соединений

450075, г. Уфа, пр. Октября, 141, e-mail: vnirara@mail.ru

² Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра специальной химической технологии
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1, e-mail: 5599032@mail.ru

V. R. Akhmetova¹, R. A. Zainullin², N. S. Akhmadiev¹, N. A. Glushkova², R. V. Kunakova²

WATER-SOLUBLE PALLADIUM (II) COMPLEX WITH BIS(1,2-ISOXAZOL-4-ILMETILSULFANIL) ETHANE: SYNTHESIS AND GROWTH-STIMULATING ACTIVITY AGAINST *SACCHAROMYCES CEREVISIAE*

¹ Institute of Petrochemistry and Catalysis of the UFRC of RAS,
141, Prospekt Otyabrya Str., 450075, Ufa, Russia, e-mail: vnirara@mail.ru

² Ufa State Petroleum Technological University,
1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia, e-mail: 5599032@mail.ru

Последовательным взаимодействием ацетилацетона с CH_2O и 1,2-этандитиолом (реакция тиометилирования), далее, *in situ*, с гидроксиламином (реакция Кнорра) и последующим взаимодействием синтезированного лиганда с ацетатом палладия синтезирован водорастворимый комплекс Pd(II) с бис(1,2-изоксазол-4-илметилсульфанил)этаном. Выявлена ростостимулирующая активность водорастворимого органо-палладиевого комплекса на дрожжи *Saccharomyces cerevisiae* – сахаромидцы, продуцирующие этанол.

Ключевые слова: ацетилацетон; водорастворимый комплекс палладия(II); дрожжи *Saccharomyces cerevisiae*; реакция тиометилирования; ростостимулирующая активность.

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания АААА-А19-119022290010-9 и при финансовой поддержке гранта РФФИ 17-43-020292p_a.

A palladium(II) water-soluble complex was synthesized with a bis(1,2-isoxazol-4-ylmethylsulfanyl)ethane ligand by successive transformations of acetylacetone with CH_2O and 1,2-ethanediol (thiomethylation reaction) and then *in situ* with hydroxylamine (Knorr reaction) followed by the interaction of the synthesized ligand with palladium acetate. The growth-promoting activity of the water-soluble organo-palladium complex on *Saccharomyces cerevisiae* yeast, accharomycetes producing ethanol, has been established.

Key words: acetylacetone; growth stimulating activity; thiomethylation reaction; water-soluble palladium(II) complex; yeast *Saccharomyces cerevisiae*.

The work was performed as part of the project part of the state task АААА-А19-119022290010-9 and with financial support from the RFBR grant 17-43-020292r_a.

Перспективными подходами в создании возобновляемых источников энергии, в частности, биотоплива, являются процессы сбраживания полисахаридов растительного происхождения, а именно, сельскохозяйственных и промышленных отходов, с участием сахаромикетов. При этом увеличение выхода биотоплива может быть обеспечено за счет улучшения качества микроорганизмов с помощью синтетических стимуляторов их роста. Недавно мы сообщали¹ о ростостимулирующей активности в отношении дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* бис-изоксазолов, связанных метилсульфанильными цепочками,.

В данной работе в качестве стимулятора роста *Saccharomyces cerevisiae*, продуцирующих этанол, изучен водорастворимый комплекс диацетата палладия с бис(1,2-изоксазол-4илметилсульфанил)этаном (**1**). Ранее нами было установлено², что дихлоропалладиевый комплекс с данным лигандом является практически не токсичным соединением и проявляет гепатопротекторные свойства.

Материалы и методы исследования

Для синтеза целевого продукта использовали коммерчески доступные исходные соединения с чистотой >98% (Acros organics и Sigma Aldrich). Контроль ростостимулирующей активности осуществляли путем подсчета количества дрожжевых клеток с использованием камеры Горяева и светового микроскопа.

Синтез 4,4'-[этан-1,2-диилбис-сульфанилметил)ен]бис-(диметилизоксазола) (**1**) осуществляли по методике³.

Реакцию ацетата палладия с лигандом **1** проводили в ацетонитриле при 60 °С по методике, описанной в⁴. Получили желтый порошок, т.пл. 146–148 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, ¹H ДМСО-D₆), δ, м. д. (J, Гц): 1.77 (6H, с, Me), 2.22 (6H, с, Me), 2.43 (6H, с, Me), 2.69 (2H, дд, ²J = 9.5, SCH₂CH₂S), 2.69 (2H, дд, ²J = 9.5, SCH₂CH₂S), 2.92 (2H, дд, ²J = 14.5, CH₂S), 3.35 (2H, дд, ²J = 9.5, SCH₂CH₂S), 4.15 (2H, дд, ²J = 14.0, IzCH₂S), 4.25 (2H, дд, ²J = 14.0, IzCH₂S), 4.37 (2H, дд, ²J = 14.5, IzCH₂S), 4.46 (2H, дд, ²J = 14.0, IzCH₂S). Спектр ЯМР ¹³C (500 МГц, ДМСО-D₆) 10.1, 11.3, 23.2, 28.9, 29.4, 34.9, 35.2, 107.8, 159.7, 168.9, 175.4,

Методика приготовления ячменного сусла.

В стакан помещали 100 г раздробленного на лабораторной мельнице солода и 400 мл

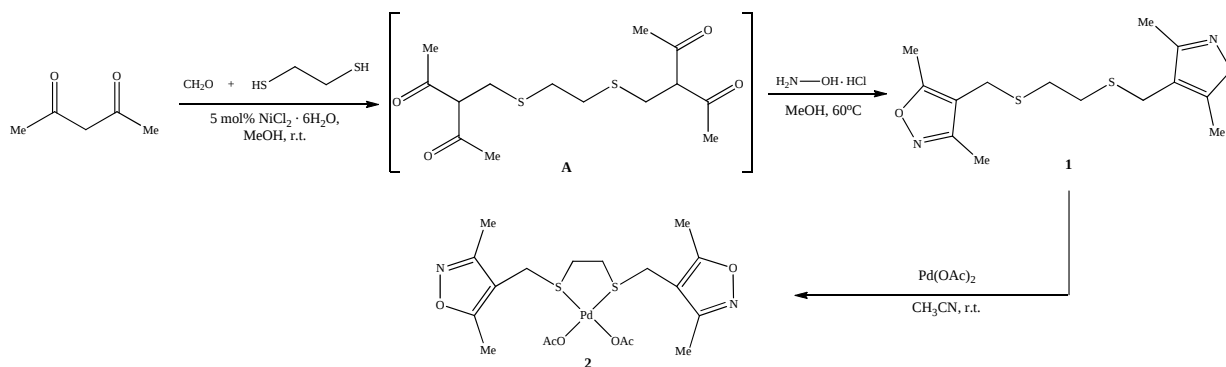
воды с температурой 42 °С. Стакан помещали в термостат, нагретый до 42 °С, и выдерживали 30 мин, периодически перемешивая содержимое. Затем температуру затора повышали до 52 °С, выдерживая белковую паузу 30 мин. Далее температуру заторной массы поднимали до 63 °С, выдерживая мальтозную паузу еще 30 мин. После выдержки затор подогревали до 70 °С, проводя осахаривание в течение 30 мин. Затем температуру поднимали до 72 °С и выдерживали до полного осахаривания. Конец осахаривания проверяли по иодной пробе. Окончанием осахаривания считают момент, когда цвет раствора и иода остаются неизменными. Осахаренный затор фильтровали через бумажный фильтр.

Методика тестирования ростостимулирующей активности синтезированного соединения **2** на дрожжах *Saccharomyces cerevisiae*.

В работе использовали штамм дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* расы 717 для получения этилового спирта, полученный из коллекции ВНИИПБТ (Москва). Для культивирования *Saccharomyces cerevisiae* в качестве питательной среды использовали ячменное сусло. Дрожжевую разводку готовили, исходя из расчета 0.05 г дрожжей на 100 мл питательной среды, разливали в конические колбы в одинаковом объеме для культивирования. Путем последовательных разведений готовили растворы тестируемого соединения в этаноле и вносили их в среду, содержащую *Saccharomyces cerevisiae*. Тестируемое соединение **2** оценивали в дозировках 0.0373, 0.07462 и 0.1343 ммоль/л.

Контроль — ячменное солодовое сусло без добавления химических соединений. Дрожжи инкубировали в термостате при 25 °С до стационарной фазы роста. Через сутки подсчитывали количество живых и погибших клеток с использованием камеры Горяева и светового микроскопа Микмед-5 (ЛОМО, Россия) с комплексом визуализации ТСА-3.0 С. Также оценивали морфологические характеристики дрожжей - внешний вид клеток, состояние клеточной стенки и просматриваемых в цитоплазме органелл. Для анализа оценивали не менее 3000 клеток. Статистическую значимость между вариантами оценивали с помощью *t*-критерия Стьюдента при доверительной вероятности 0.95. Повторность экспериментов трехкратная.

Содержание спирта в дистиллятах определяли по показателям преломления спирта на лабораторном рефрактометре ИРФ-454 Б2М.



Результаты и их обсуждение

Стратегия синтеза целевого продукта **2** основывается на последовательных реакциях синтеза лиганда **1** и его комплексообразования с диацетатом палладия(II) (схема).

Первоначально в режиме one-pot осуществляли тиометилирование ацетилацетона реагентом «CH₂O-этандитиол» с последующей гетероциклизацией интермедиата **A** по реакции Кнорра с гидроксиламином с образованием бис-изоксазола **1**³.

Реакция ацетата палладия с лигандом **1** в соотношении 1:1 дает растворимый в воде продукт **2**, что открывает возможность его использования в биохимических процессах. С учетом этого, проведены опыты по изучению влияния соединения **2** на рост и активность дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* через

определение выхода этанола при спиртовом брожении растительных полисахаридов.

Для изучения процесса сбраживания дрожжи вносили в ячменное сусло из расчета 0.05 г/100 мл. После часовой выдержки при температуре 25 °С добавляли соединение **2** и проводили культивирование дрожжей, наблюдая за процессом в течение 5–7 дней. Следует отметить, что токсического действия соединения **2** на дрожжи не было выявлено.

Влияние соединения **2** на рост клеток дрожжей представлено на рис. 1. Как видно, прирост числа дрожжевых клеток наиболее эффективно стимулируется в концентрации соединения **2**, равной 0.1343 ммоль/л, причем

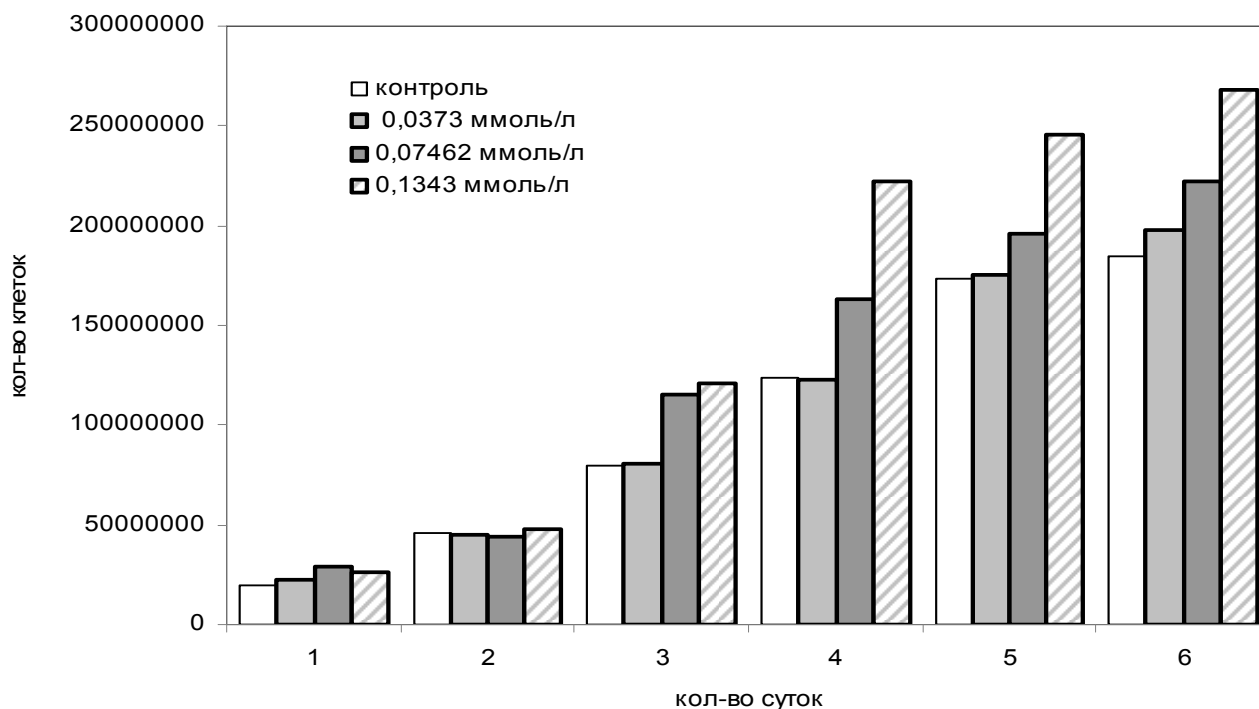


Рис. 1. График зависимости общего количества дрожжей от времени культивирования при добавлении соединения **2** в концентрациях 0.0373, 0.07462 и 0.1343 ммоль/л.

стимулирующий эффект начинает проявляться на третьи сутки от начала культивирования.

Для определения массовой доли спирта в исследуемых образцах осуществляли прямую перегонку. В дистиллятах методом рефрактометрии определяли количество этилового спирта (табл. 1).

Таблица 1

Массовая доля этилового спирта в полученных дистиллятах

Концентрация 2 , моль/л	Количество этанола в 20 мл дистиллята, г
Контроль	1.596
0.0373	1.76
0.07462	1.847
0.1343	1.9528

С увеличением концентрации соединения **2** увеличивается выход спирта, причем при концентрации **2**, равной 0.1343 ммоль/л, наблюдается максимальное увеличение выхода C_2H_5OH на 17%.

Таким образом, полученные результаты показали, что диацетат 1,2-ди(3,5-диметил-изоксазол-4-илметилсульфанил)этан палладия (II) **2** оказывает ростостимулирующую активность на дрожжи *Saccharomyces cerevisiae*, способствуя увеличению выхода этанола при сбраживании полисахаридов.

Литература

1. Ахметова В.Р., Зайнуллин Р.А., Ахмадиев Н.С., Хуснутдинова Э.К., Ялаев Б.И., Кунакова Р.В. Мультикомпонентный синтез водорастворимых гидрохлоридов сульфаниламидных азолов и их ростостимулирующая активность в отношении *Saccharomyces cerevisiae* // Баш. хим. ж.— 2016.— Т.23, №3.— С. 28-34.
2. Akhmetova V.R., Galimova R.A., Akhmadiev N.S., Galimova A.M., Khisamutdinov R. A., Nurtidinova G. M., Agletdinov E. F., Kataev V. A. Synthesis of bis(isoxazol-4-ylmethylsulfonyl)alkanes and some metal complexes as a hepatoprotective agents // Adv. Pharm. Bull.— 2018.— V.8, №2.— Pp.267-275.
3. Akhmetova V.R., Akhmadiev N.S., Meshcheryakova E.S., Khalilov L.M., Ibragimov A.G. Multicomponent synthesis and biological activity of (sulfonylalkyl)-substituted azaheterocycles // Chemistry of Heterocyclic Compounds.— 2014.— V.50, №5.— Pp.742-751.
4. Akhmadiev N.S., Meshcheryakova E.S., Khisamutdinov R.A., Lobov A.N., Abdullin M.F., Ibragimov A.G., Kunakova R.V., Akhmetova V.R. Synthesis, structure and catalytic activity of novel five-membered Pd(II) and Pt(II) metallaheterocycles based on 1,2-bis(3,5-dimethylisoxazol-4-yl-methylsulfonyl)ethane // J. Organomet. Chem.— 2018.— V.872.— Pp.54-62.

References

1. Akhmetova V.R., Zainullin R.A., Ahmadiyev N.S., Khusnutdinova E.K., Yalaev B.I., Kunakova R.V. *Mul'tikomponentnyy sintez vodorastvorimykh gidrokhloridov sul'fanilzameshchennykh azolov i ikh rostostimuliruyushchaya aktivnost' v otnoshenii Saccharomyces cerevisiae* [Multicomponent synthesis of water-soluble hydrochlorides of sulfanyl-substituted azoles and their growth-promoting activity in relation to *Saccharomyces cerevisiae*]. Bashkirskii Khimicheskii Zhurnal [Bashkir Chemical Journal], 2016, vol.23, no.3, pp.28-34.
2. Akhmetova V. R., Galimova R.A., Akhmadiev N.S., Galimova A.M., Khisamutdinov R.A., Nurtidinova G.M., Agletdinov E.F., Kataev V.A. [Synthesis of bis(isoxazol-4-ylmethylsulfonyl)-alkanes and some metal complexes as a hepatoprotective agents]. *Adv. Pharm. Bull.*, 2018, vol.8, no.2.— Pp.267-275.
3. Akhmetova V.R., Akhmadiev N.S., Meshcheryakova E.S., Khalilov L.M., Ibragimov A.G. [Multicomponent synthesis and biological activity of (sulfonylalkyl)-substituted azaheterocycles]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2014, vol.50, no.5, pp.742-751.
4. Akhmadiev N.S., Meshcheryakova E.S., Khisamutdinov R.A., Lobov A.N., Abdullin M.F., Ibragimov A.G., Kunakova R.V., Akhmetova V.R. [Synthesis, structure and catalytic activity of the novel five-membered Pd(II) and Pt(II) metallaheterocycles based on 1,2-bis(3,5-dimethylisoxazol-4-yl-methylsulfonyl)ethane]. *J. Organomet. Chem.*, 2018, vol.872, pp.54-62.

А. К. Мазитова (д.х.н., проф.)^{1а}, И. А. Сухарева (к.т.н., доц.)^{1а}, Г. К. Аминова (д.т.н., проф.)^{1а},
Г. М. Насырова (магистрант)^{1а}, Е. А. Удалова (д.т.н., проф.)^{1б}, В. А. Сергеев (студ.)²

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОЗОНА В КАЧЕСТВЕ ФЛОКУЛЯНТА

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет

^а кафедра прикладных и естественнонаучных дисциплин

450080, г. Уфа, ул. Менделеева, 195, тел. (347) 2282511, e-mail: suhareva-ira@yandex.ru

^б кафедра физической и органической химии

450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел. (347) 2420855, e-mail: vakil2004@mail.ru

² Башкирский государственный университет

450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д.32, e-mail: jackcrawlings@mail.ru

A. K. Mazitova, I. A. Sukhareva, G. K. Aminova, G. M. Nasyrova, E. A. Udalova, V. A. Sergeev

THE STUDY OF THE FLOCCULATING EFFECT OF OZONE

¹ Ufa State Petroleum Technological University

195, Mendeleeva Str., 450080, Ufa, Russia; ph. (347)2282511, e-mail: suhareva-ira@yandex.ru

² Bashkir State University

32, Zaki Validi Str., 450076, Ufa, Russia, e-mail: ackcrawlings@mail.ru

Исследована эффективность использования озона для окисления и флокуляции сточных вод нефтехимических предприятий. Испытано влияние дозы озона на концентрацию взвешенных веществ при флокуляции и на значение химического потребления кислорода (ХПК) при окислительной очистке, а также продолжительности воздействия озона на изменение концентрации взвешенных веществ и величину ХПК. Использование предозонирования в схеме окислительной очистки исследуемой сточной воды позволяет полностью отказаться от физико-химической стадии очистки (коагуляция + флокуляция), что является экологически целесообразным.

Ключевые слова: взвешенные вещества; озон; предозонирование; сточные воды; флокуляция; химическая потребность кислорода.

The flocculating effect of ozone was investigated in the process of sewage treatment containing a large amount of suspended solids with a high value of chemical oxygen demand (COD). The effect of the ozone dose was tested on the concentration of suspended solids during flocculation and on the value of COD under the condition of oxidative purification, as well as the duration of exposure to ozone on the change in the concentration of suspended solids and the value of COD. The use of pre-ozonation makes it possible to completely abandon the physico-chemical stage of purification (coagulation + flocculation) in the scheme of oxidative treatment of the studied sewage. This is environmentally sound.

Key words: chemical oxygen demand; flocculation; ozone; pre-ozonation; sewage treatment; suspended solids.

На многих предприятиях нефтехимии образуются токсичные сточные воды сложного состава, которые необходимо подвергать комплексной очистке. Необходимой стадией в технологической схеме является процесс осаждения растворенных и взвешенных вредных веществ, понижающий мутность, цветность и химическое потребление кислорода (ХПК). Ранее нами исследован данный метод очистки с применением различных коагулянтов и флокулянтов^{1,2}. Из литературы известно исполь-

зование озона на начальной стадии обработки воды в дозе, вызывающей флокулирующее действие (предозонирование)³⁻⁷. Применение озона в качестве флокулянта позволяет избежать вторичного загрязнения сточных вод традиционными реагентами — осадителями. Однако методы очистки сточных вод нефтехимических заводов с применением озона изучены недостаточно. Поэтому нами исследовано флокулирующее действие озона на сточные воды, содержащие взвешенные вещества с высоким значением величины ХПК.

Дата поступления 24.09.19

Материалы и методы исследования

Состав исходной исследуемой воды приведен в предыдущей статье⁸. Для производства озона использовали озоногенератор ОГВК-02К, для обеспечения ввода озонородной смеси в воду и контакта с примесями реактор (дрексель); прибор контроля концентрации озона в воде – фотометр «Эксперт-003». В обрабатываемую воду озон подавали с помощью пористого керамического диспергатора. Флокуляцию и окисление проводили в непроточном режиме, в вытяжном шкафу при герметизации озонатора. Концентрацию озона в воздухе рабочей зоны контролировали с помощью индикаторных трубок ТИ-[O₃-0.003]. Массовую концентрацию взвешенных веществ измеряли гравиметрическим методом (ПНД Ф 14.1:2:4. 254-09). Показатель ХПК определяли титриметрическим методом (ПНД Ф 14.1:2:3. 100-97).

Результаты и их обсуждение

Испытание флокулирующего действия озона проводили в различных дозах (от 0.5 до 7.0 мг/дм³) при интенсивном перемешивании сточной воды в течение 2 мин (рис. 1).

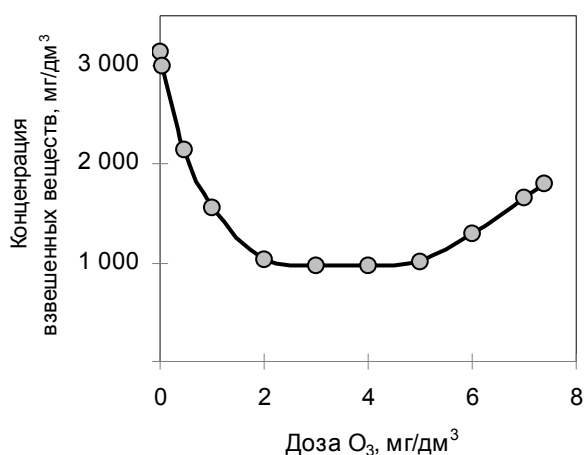


Рис. 1. Влияние дозы озона на концентрацию взвешенных веществ в сточной воде.

Результаты проведенных экспериментов показали уменьшение концентрации взвешенных веществ в 3 раза при дозе озона от 2 до 5 мг/дм³, что подтверждает эффект флокуляции. Однако при увеличении дозы озона выше 5 мг/дм³ концентрация взвешенных веществ начинает возрастать, что, вероятно, связано с разложением крупных макромолекул загрязнений.

Следующим этапом работы было исследование влияния продолжительности обработки

воды озоном на концентрацию взвешенных веществ и величину ХПК. Из рис. 2 и 3 видно, что максимальное флокулирующее действие озона при дозе 2 мг/дм³ наступает при обработке воды в течение 5 мин. При этом химическое потребление кислорода понижается на 25% (от 7600 до 5690 мгO₂/дм³).

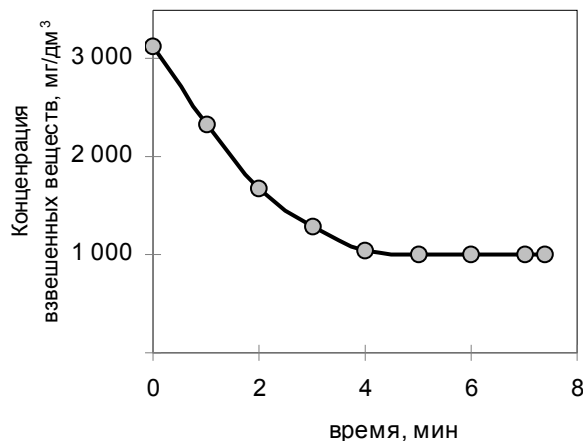


Рис. 2. Влияние продолжительности обработки воды озоном на концентрацию взвешенных веществ при дозе 2 мг/дм³.

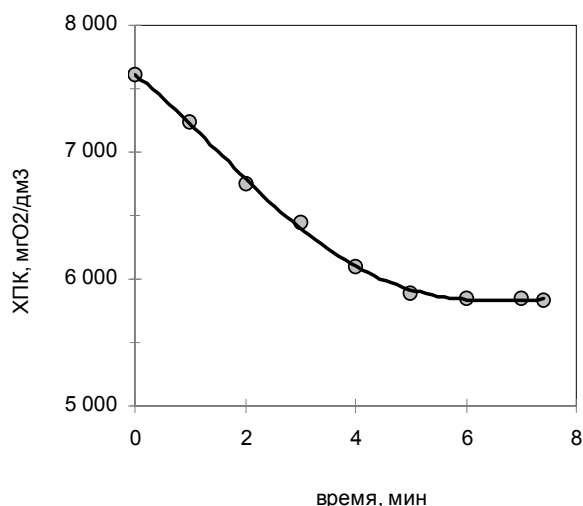


Рис. 3. Влияние продолжительности обработки воды озоном на величину ХПК при дозе 2 мг/дм³.

На следующем этапе нами было исследовано влияние начального значения ХПК на концентрацию используемого озона, необходимую для проведения окислительной деструкции органических веществ (рис. 4).

Как видно из полученных результатов, окисление органических веществ протекает легче при меньшем начальном значении ХПК (5690 мгO₂/дм³), необходимая доза озона составляет всего 3.85 г/дм³, в то время, как для исходной сточной воды (ХПК=7600 мгO₂/дм³) – 5 г/дм³.

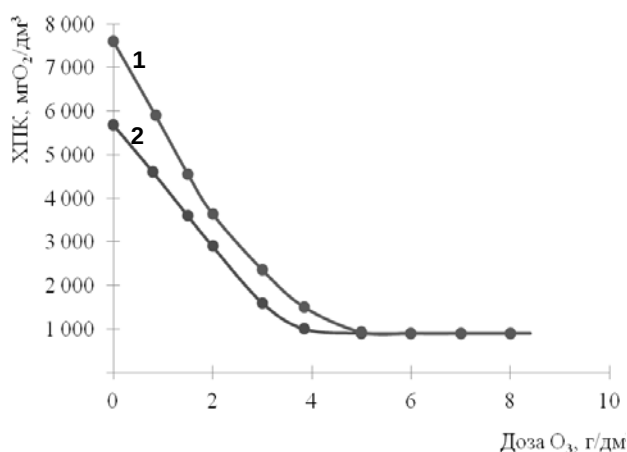


Рис. 4. Влияние дозы озона на изменение значения ХПК сточной воды при окислительной очистке сточной воды в течение 30 мин: 1 — исходная сточная вода (ХПК=7600 мг O_2 /дм³); 2 — сточная вода после флокуляции озонем (ХПК=5690 мг O_2 /дм³).

Литература

1. Аминова А.Ф., Сухарева И.А., Мартяшева В.А., Батурина К.В. Исследование влияния коагулянтов на очистку сточных вод уфимского фанерно-плитного комбината // Нефтегазовое дело.— 2015.— Т.13, №3.— С.18-21.
2. Ягафарова Г.Г., Аминова А.Ф., Сухарева И.А., Хангильдина А.Р., Хангильдин Р.И. Разработка метода очистки сточных вод от трудноокисляемых органических соединений // Вода: химия и экология.— 2016.— №1.— С.24-29.
3. Кузубова Л.И., Кобрина В.Н. Химические методы подготовки воды (Хлорирование, озонирование, фторирование).— Новосибирск: ГПНТБ, 1996.— 131 с.
4. Цхе А.А., Хан В.А., Мышкин В.Ф., Колесников В.П., Вильсон Е.В., Почуев Ю.Н., Луканин А.А. Предозонирование как средство интенсификации процессов биологической очистки сточных вод // Научный журнал КубГАУ.— 2013.— №87.— С.276-301.
5. Аминова А.Ф., Сухарева И.А., Буйлова Е.А., Недопекин Д.В., Файзуллина С.Р. Очистка сточных вод деревообрабатывающей промышленности с применением озона // Проблемы водо-, энергоснабжения и экологии в современном строительстве: материалы междунар. научно-техн. конференции.— Баку: ААСУ, 2018.— С.166.
6. Житенев Б.Н., Таратенкова М.А. Обесцвечивание поверхностных вод коагулированием с предварительным озонированием для производственного водоснабжения // Вестник Брестского государственного технического университета.— 2016.— №2.— С.67-70.
7. Reungoat J., Macova M., Escher B.I., Carswell S., Mueller J.F., Keller J. Removal of micropollutants and reduction of biological activity in a full scale reclamation plant using ozonation and activated carbon filtration // Water Research.— 2010.— V.44, №2.— Pp.625-637.

References

1. Aminova A.F., Sukhareva I.A., Martyasheva V.A., Baturina K.V. *Issledovanie vliyaniya koagulyantov na ochistku stochnykh vod ufimskogo fanerno-plitnogo kombinata* [Investigation of the effect of coagulants on wastewater treatment at Ufa plywood-Board plant]. *Neftegazovoe delo* [Oil and Gas business], 2015, vol. 13, no. 3, pp. 18-21.
2. Yagafarova G.G., Aminova A.F., Sukhareva I.A., Khangildin R.I., Khangildina A.R. *The development of a method for purification of sewage from hard-to-oxidize organic compounds* [Development of wastewater treatment method from hard-to-oxidize organic compounds]. *Voda: khimiya i ekologiya* [Water: Chemistry and Ecology], 2016, no. 1, p. 24-29.
3. Kuzubova L.I., Kobrina V.N. *Khimicheskie metody podgotovki vody (khlorirovanie, ozonirovanie, ftorirovanie)* [Chemical methods of water treatment (chlorination, ozonation, fluoridation)]. Novosibirsk, GPNTB Publ., 1996, 132 p.
4. Tskhe A.A., Khan V.A., Myshkin V.F., Kolesnikov V.P., Vil'son E.V., Pochuev Yu.N., Lukanin A.A. *Predozonirovanie kak sredstvo intensifikatsii protsessov biologicheskoy ochistki stochnykh vod* [Pre-ozonation as a means of intensification of biological wastewater treatment processes]. *Nauchnyy zhurnal KubGAU* [The scientific journal of the Kuban State Agrarian University], 2013, no.87, pp.276-301.
5. Aminova A.F., Sukhareva I.A., Buylova E.A., Nedopekin D.V., Fayzullina S.R. *Ochistka stochnykh vod derevoobrabatyvayushchey promyshlennosti s primeneniem ozona* [Wastewater treatment of the woodworking industry with the use of ozone]. *Problemy vodo-, energosnabzheniya i ekologii v sovremennom stroitel'stve: materialy mezhdunar. nauchno-tekhn. konferentsii* [Problems of water, energy supply and ecology in modern construction: materials of international. science and technology. conferences]. Baku, AASU Publ., 2018, p.166.
6. Zhitenev B.N., Taratenkova M.A. *Obestsvachivanie poverkhnostnykh vod koagulirovaniem s predvaritel'nyim ozonirovaniem dlya proizvod-*

8. Мазитова А.К., Сухарева И.А., Аминова А. Ф., Ягафарова Г.Г., Савичева Ю.Н. Озонирование сточных вод предприятий деревообрабатывающей промышленности с применением гетерогенного катализатора с наносвойствами // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал.— 2019.— №11(4).— С.394-404.
7. Reungoat J., Macova M., Escher B.I., Carswell S., Mueller J.F., Keller J. [Removal of micro-pollutants and reduction of biological activity in a full scale reclamation plant using ozonation and activated carbon filtration]. *Water Research*, 2010, vol.44, no.2, pp.625-637.
8. Mazitova A.K., Sukhareva I.A., Aminova A. F., Yagafarova G.G., Savicheva Yu.N. *Ozonirovanie stochnykh vod predpriyatiy derevoobrabatyvayushchey promyshlennosti s primeneniem geterogennogo katalizatora s nanosvoystvami* [Ozonation of waste water of the woodworking industry with the use of heterogeneous catalyst with nanowires]. *Nanotekhnologii v stroitel'stve: nauchnyi Internet-zhurnal* [Nanotechnology in construction: scientific online magazine], 2019, no. 11(4), pp.394-404.

Д. А. Шавалеев (к.х.н., ген. дир.)¹, М. Л. Павлов (д.х.н., проф., зам. нач.)²,
Р. А. Басимова (к.х.н., нач. лаб.)²

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ГАЗОФАЗНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ЭТАН-ЭТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИЕЙ

¹ ООО «SNH Group», г. Салават

² Научно-технический центр «Газпром нефтехим Салават»,
лаборатория нефтехимических процессов

453256, г. Салават, ул. Молодогвардейцев, 30; e-mail: 28pml@snos.ru, 70bra@snos.ru

D. A. Shavaleev¹, M. L. Pavlov², R. A. Basimova²

EFFECT OF THE TEMPERATURE OF CARRYING OUT THE REACTION ON THE RESULTS OF THE GAS-PHASE ALKYLATION BENZENE OF ETHANE-ETHYLENE FRACTION

¹ «SNH Group» LLC, Salavat

² Scientific and Technical center «Gazprom neftekhim Salavat»

30, Molodogvardeitsev Str., Salavat, 453256, Russia; e-mail: 28pml@snos.ru, 70bra@snos.ru

Изучено влияние изменения температуры проведения реакции в диапазоне от 360 до 400 °С на результаты газофазного алкилирования бензола промышленной этан-этиленовой фракцией пиролиза углеводородов и установлено, что в температурном диапазоне от 360 до 380 °С селективность образования ЭБ увеличивается и достигает максимума при 380 °С (90.18%). При повышении температуры до 390 °С селективность незначительно снижается (89.99%), тогда как дальнейший подъем температуры на 10 °С сопровождается более резким снижением селективности. Таким образом, при 380 °С селективность образования этилбензола максимальна, а концентрация в алкилате побочных продуктов и примесей минимальна.

Ключевые слова: бензол; катализатор; процесс алкилирования; цеолит H+ZSM-5 со связующим веществом; этан-этиленовая фракция; этилбензол.

Этилен полимеризационной чистоты (концентрацией более 99.9%) считается идеальным алкилирующим агентом для получения этилбензола (ЭБ), но его стоимость выше, чем у этан-этиленовой фракции (ЭЭФ), получаемой в процессе пиролиза углеводородов.

The effect of a change in the temperature of the reaction in the range from 360 to 400 °C on the results of gas-phase alkylation of benzene in industrial ethane-ethylene fraction of hydrocarbon pyrolysis was studied. As a result of the research conducted, it was established that at a temperature of 380 °C in this reaction the selectivity of ethylbenzene formation is maximum, and the concentration in the alkylate of by-products and impurities is minimal.

Key words: alkylation process; benzene; catalyst; ethane-ethylene fraction; ethylbenzene; zeolite H + ZSM-5 with a binder.

В настоящее время известна технология производства ЭБ в составе комплекса по получению олефинов (пиролиз углеводородов), при этом в качестве алкилирующего агента используется ЭЭФ. Преимущество такой технологии заключается в низких энергозатратах, так как отсутствует необходимость разделения смеси этана и этилена после пиролиза, а также применения компрессора на подаче этилена в

Дата поступления 30.07.19

реактор алкилирования. Одновременно увеличивается межрегенерационный пробег катализатора за счет оптимально распределенного температурного профиля в реакторе ¹⁻³.

Цель настоящей работы заключается в изучении влияния температуры проведения реакции на результаты газофазного алкилирования бензола ЭЭФ.

Объекты и методы исследований

Объектом исследований является реакция газофазного алкилирования бензола ЭЭФ.

Для проведения реакции алкилирования бензола ЭЭФ использовали катализатор, содержащий 70% мас. цеолита HZSM-5 и 30% мас. связующего — псевдобемита. Катализатор обладал равновесной адсорбционной емкостью по парам воды, бензола и гептана: 0.10; 0.34; 0.38 см³/г, соответственно. Общая кислотность катализатора 310 мкмоль NH₃/г.

Реакцию алкилирования бензола ЭЭФ изучали на лабораторной установке, оборудованной реактором проточного типа при следующих условиях проведения испытаний: температура 400 °С; давление 2.5 МПа; объемная скорость по бензолу 15 ч⁻¹; мольное соотношение бензол/ЭЭФ 7/1 (в пересчете на 100% этилен).

Продукты реакции анализировали на хроматографе «Кристаллюкс 4000», оборудованном пламенно-ионизационным детектором с использованием кварцевой капиллярной колонки размером 60 м × 0.32 мм × 1.0 мкм с неподвижной фазой ZB-1. Обработку результатов проводили на программно-аппаратном комплексе по методу «внутренней нормализации».

Для оценки работы катализатора в реакции газофазного алкилирования бензола ЭЭФ использовали следующие показатели: конверсия бензола (Б), выход этилбензола (ЭБ) от теоретического и селективность по ЭБ.

1. Конверсию бензола (степень превращения бензола) К_Б, %, рассчитывали по формуле:

$$K_B = \frac{C_{исх}^B - C_{экс}^B}{C_{исх}^B} \cdot 100$$

где $C_{исх}^B$ — массовая доля бензола в исходном сырье, %;

$C_{экс}^B$ — массовая доля бензола в алкилате, %.

2. Выход ЭБ от теоретического — показатель, характеризующий полноту использования сырья в процессе алкилирования, (ХЭБ), %, рассчитывали по формуле:

$$X^{ЭБ} = \frac{C_{экс}^{ЭБ}}{X_{теор}^{ЭБ}} \cdot 100$$

где $C_{экс}^{ЭБ}$ — массовая доля ЭБ в алкилате, %;

$X_{теор}^{ЭБ}$ — теоретический (расчетный) выход ЭБ, %.

3. Теоретический выход этилбензола, %, рассчитывали по формуле:

$$X_{теор}^{ЭБ} = \frac{\mu^{ЭБ}}{\frac{B}{Э} \mu^B + \mu^Э} \cdot 100$$

где $\mu_{ЭБ}$, $\mu_{Э}$, μ_B — молярные массы соответственно ЭБ, Б и Э, кг/кмоль;

$\frac{B}{Э}$ — мольное соотношение Б/Э, моль/моль.

4. Селективность по ЭБ — относительная концентрация ЭБ в расчете на продукты реакции, %, рассчитывали по формуле:

$$\delta^B = \frac{C_{экс}^{ЭБ} \cdot C_{исх}^B}{(C_{исх}^B - C_{экс}^B)} \cdot 100$$

где $C_{исх}^B$ — массовая доля бензола в исходном сырье, %;

$C_{экс}^B$ — массовая доля бензола в алкилате, %;

$C_{экс}^{ЭБ}$ — массовая доля ЭБ в алкилате, %.

Результаты и их обсуждение

При алкилировании бензола ЭЭФ, содержащей 80% этилена и 20% этана, в указанных выше условиях изучено влияние температуры проведения реакции на результаты алкилирования (табл.).

С увеличением температуры реакции от 360 до 400 °С концентрация ЭБ в алкилате увеличивается от 10.53 до 14.08 % мас.

В температурном диапазоне от 360 до 380 °С селективность образования ЭБ увеличивается и достигает максимума при 380 °С (90.18%). При повышении температуры до 390 °С селективность незначительно снижается (89.99%), тогда как дальнейший подъем температуры на 10 °С сопровождается более резким снижением селективности. Максимальная селективность образования ЭБ при 380 °С связана с тем, что при этой температуре образуется минимальное количество побочных продуктов реакции и нежелательных примесей.

Влияние температуры на показатели алкилирования бензола ЭЭФ

Показатели	Сырье – бензол	Температура, °C				
		360	370	380	390	400
Компонентный состав, % мас.		алкилат				
неароматические углеводороды	0.023	0.257	0.342	0.121	0.212	0.363
бензол	99.929	87.461	86.229	85.890	84.614	83.952
толуол	0.045	0.048	0.048	0.048	0.049	0.051
этилбензол	0	10.527	11.809	12.670	13.792	14.077
изопропилбензол (ИПБ)	0	0.030	0.017	0.011	0.012	0.029
Σксилолы	0	0.006	0.005	0.006	0.009	0.006
n-пропилбензол (НПБ)	0	0.020	0.016	0.012	0.014	0.037
Этилтолуол	0	0.034	0.029	0.028	0.035	0.034
m-ДЭБ	0	0.465	0.444	0.373	0.427	0.609
p-ДЭБ	0	1.100	1.020	0.792	0.787	0.802
o-ДЭБ	0	0.004	0.004	0.004	0.007	0.026
C ₁₁ и выше (ПАБ)	0.003	0.049	0.037	0.046	0.044	0.015
Сумма	100	10000	100	100	100	100
Показатели алкилирования:						
выход ДЭБ, %	-	1.569	1.468	1.169	1.221	1.440
конверсия бензола, %		12.48	13.71	14.05	15.33	15.99
выход ЭБ от теор. возм., %		57.0	64.0	68.6	74.7	76.23
селективность, %		84.37	86.13	90.18	89.99	88.02

С увеличением температуры от 360 до 380 °C концентрация *n*-ДЭБ в алкилате снижается от 1.100 до 0.792 % мас. и при более высоких температурах практически не изменяется. Концентрация *m*-ДЭБ проходит через минимум при 380 °C (0.373% мас.), а при увеличении температуры до 400 °C возрастает в 1.6 раза. Концентрация *o*-ДЭБ в алкилате невелика, но с увеличением температуры от 380 до 400 °C возрастает в 6.5 раз.

С увеличением температуры от 360 до 380 °C концентрация ИПБ и НПБ в алкилате уменьшается с 0.030 и 0.020 % мас. до 0.011 и 0.012 % мас., соответственно. При увеличении до 390 °C концентрация этих примесей в алкилате практически не изменяется. Проведение ре-

акции при 400 °C приводит к резкому увеличению ИПБ (0.029% мас.) и НПБ (0.037% мас.)

При увеличении температуры реакции от 360 до 370 °C концентрация этилтолуола в алкилате снижается с 0.034 до 0.029 % мас. При 380 °C эта величина минимальна (0.028% мас.). Проведение реакции при температурах 390 и 400 °C приводит к увеличению концентрации этилтолуола в 1.25 раза.

Концентрация ксилолов во всех опытах не превышает 0.009% мас.

Таким образом использование ЭЭФ, содержащей 80% об. этилена и 20% об. этана, вместо этилена полимеризационной чистоты не только возможно, но и желательно. При этом оптимальная температура реакции – 380 °C.

Литература

1. Булеца О.К. Этилбензол: технологические аспекты производства (новые разработки и исследования).— Черкассы, 2001.— 22 с.
2. Pat. №7868218 USA. Alkylaromatics Production / Clark M., Maerz B. // Оpubл. 30.10.2010.
3. Pat. №8426661 USA. Dilute Liquid Phase Alkylation / Butler J. R. // Оpubл. 02.06.2011.

References

1. Buletsa O.K. *Etilbenzol: tekhnologicheskiye aspekty proizvodstva (novyye razrabotki i issledovaniya)* [Ethylbenzene: technological aspects of production (new developments and research)]. Cherkassy, 2001, 22 p.
2. Clark M., Maerz B. [Alkylaromatics Production]. Patent USA no.7868218, 2010.
3. Butler J. R. [Dilute Liquid Phase Alkylation]. Patent USA no.8426661, 2011.

А. В. Рулло (асп.)¹, А. Д. Бадикова (д.т.н., проф., зав.каф.)¹,
Р. И. Аблеев (к.х.н., доц., гл.уч.секр.)², Р. Х. Масагутов (чл.-корр. АН РБ, д. геол.-мин.н., проф.)²,
Н. А. Бейгул (к.х.н., доц., с.н.с.)³, О. П. Журкин (к.т.н, доц.)¹, Д. И. Бежан (к.х.н., доц.)¹

УГЛЕРОДНЫЙ АДсорбЕНТ В СОСТАВЕ МОДУЛЬ-СОрБЕРА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПАССИВНОЙ АДСОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ МОДЕЛИ НЕФТИ БАКЛАНОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет, кафедра физической и органической химии
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1, тел. (347)2420855, e-mail: rullo_anton@mail.ru

² Академия наук Республики Башкортостан, г. Уфа, ул. Кирова, 15, тел. (347) 2728061, e-mail:
2728061an@mail.ru

³ Уфимский научно-исследовательский институт медицины труда и экологии человека,
отдела гигиены и физиологии труда
450106, г. Уфа, ул. Степана Кувыкина, 94, тел. (347) 2551957, e-mail: fbun@uniimtech.ru

A. V. Rullo¹, A. D. Badikova¹, R. I. Ableev², R. Kh. Masagutov²,
N. A. Beigul³, O. P. Zhurkin¹, D. I. Bezhan¹

THE CARBON ADSORBENT IN THE COMPOSITION OF THE MODULE-SORBER FOR THE STUDY OF PASSIVE ADSORPTION OF HYDROCARBONS FROM THE MODEL OF OIL OF THE BAKLANOVO DEPOSIT

¹ Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia, ph. (347)2420855, e-mail: rullo_anton@mail.ru

² Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan
15, Kirova Str., 450008, Ufa, Russia, ph. (347) 2728061, e-mail: 2728061an@mail.ru

³ Ufa research Institute of occupational medicine and human ecology
94, Stepana Kuvykina Str., 450106, Russia, ph. (347) 2551957, e-mail: fbun@uniimtech.ru

Совершенствование технологий прямых геохимических методов поиска углеводородов является перспективным направлением развития поисковых работ на нефть и газ. Применение различных адсорбентов в составе модуль-сорберов является актуальным направлением для извлечения углеводородов из газо-воздушной смеси, с целью их дальнейшего анализа методом газовой хромато-масс-спектрометрии с предварительной термодесорбцией для использования в реальных геохимических съемках при поиске нефти и газа. Методом хромато-масс-спектрометрии с предварительной термодесорбцией исследован количественный состав углеводородов из модели нефти Баклановского месторождения. Наибольшая величина адсорбции наблюдалась для углеводородов C₅–C₁₂.

Ключевые слова: газовая хромато-масс-спектрометрия; геохимическая съемка; модуль-сорбер; пассивная адсорбция; термодесорбция; углеродный адсорбент.

Improving the technology of direct geochemical methods for the search for hydrocarbons. The use of various adsorbents in the composition of the module is an actual direction for the extraction of hydrocarbons from a gas-air mixture for the purpose of their analysis by gas chromatography-mass spectrometry with preliminary thermal desorption for use in real geochemical surveys when searching for oil and gas. The method of gas chromatography-mass spectrometry with preliminary thermal desorption was used to study the quantitative composition of hydrocarbons in the oil model of the Baklanovo deposit. The highest adsorption was observed for hydrocarbons C₅–C₁₂.

Key words: carbon adsorbent; gas chromatography-mass spectrometry; geochemical survey; module-sorber; passive adsorption; thermal desorption.

Дата поступления 12.10.19

Работа выполнялась при финансовой поддержке Гранта Республики Башкортостан молодым ученым (Договор №22ГР)

The work was carried out with the financial support of the Grant of the Republic of Bashkortostan to young scientists (Contract No.22GR)

В настоящее время необходимость применения геохимической информации при поиске месторождений нефти и газа возрастает.

Геофизические методы поисков нефти и газа — как сейсмические (метод общей глубинной точки), так и без использования сейсмики, применяются довольно часто, но они не позволяют с высокой достоверностью дать прогноз о наличии/отсутствии залежей углеводородов ¹.

Среди геохимических методов поиска залежей нефти и газа известен метод пассивной адсорбции углеводородов почвенно-грунтовых газов с применением специальных модуль-сорберов ^{2,3}. Геохимические методы поиска углеводородов (УВ) относятся к категории прямых поисковых методов, основу таких методов поиска нефти и газа составляют исследования прямых и косвенных признаков нефтегазоносности, то есть ореолов рассеяния вокруг залежей нефти и газа ^{3–5}. Модуль-сорберы не требуют присутствия человека, их достаточно разместить в почвогрунте на некоторое время.

Как известно, нефть содержит порядка 500 углеводородных соединений — парафиновых (более 50%), нафтеновых (10–50 %) и ароматических (20–40 %), также зачастую нефть характеризуется значительным содержанием твердых углеводородов ^{6–11}.

Как правило, для адсорбции углеводородов из нефти и нефтепродуктов применяют углеродные и полимерные адсорбенты. Для адсорбирования летучих УВ обычно используется Carboxen 1000, для адсорбирования *n*- и *изо*-алканов — Carbograph-4TD, и для адсорбирования тяжелых УВ — Tenax-TA (табл. 1) ^{3,9}.

Таблица 1

Характеристики углеродных и полимерных адсорбентов

Адсорбент	Состав	$S_{уд}$, м ² /г	T , °C
Carbograph-4TD	графитированная сажа	100	>400
Tenax-TA	поли(2,6-дифенил-фениленоксид)	35	350

Например, при использовании полимерного адсорбента Tenax-TA для пассивной адсорбции модельной смеси УВ адсорбатов были получены следующие результаты: величины адсорбции для тяжелых УВ составили от 6.15 мкг/г для C₁₅ (пентадекан) до 6.60 мкг/г для C₁₈ (октадекан) (табл. 2) ⁹.

Удельная поверхность Tenax-TA сравнительно невелика (35 м²/г), однако основными преимуществами перед остальными полимерными адсорбентами являются его высокая термическая стабильность (350 °C) и низкий уровень шумов при термодесорбции.

Представленные на рынке адсорбенты, как правило, предназначены для решения аналитических задач лишь узкого диапазона УВ соединений. Однако геохимическая оценка обуславливает необходимость адсорбции углеводородных соединений от C₅ до C₂₀, их десорбции с поверхности адсорбента и последующей идентификации методом газовой хромато-масс-спектрометрии, поэтому поиск состава адсорбента (в том числе комбинированного) для осуществления геохимической съемки является актуальной задачей.

Целью данной работы являлось сравнение изученных нами ранее ⁹ адсорбционных свойств полимерного адсорбента Tenax-TA с показателями углеродного адсорбента Carbograph-4TD в составе модуль-сорберов с применением в качестве адсорбата модельной смеси, а также углеводородов из высоковязкой нефти Баклановского месторождения.

Материалы и методы исследования

В качестве адсорбатов выбраны соединения, выступающие в качестве признаков нефтегазоносности пласта: *n*-алканы, изоалканы, ароматические углеводороды, а также углеводороды из высоковязкой нефти Баклановского месторождения. Выбор адсорбатов обусловлен реперными соединениями, характерными для газо-воздушной смеси почвогрунта вблизи продуктивной скважины ¹¹.

Смоделировали условия пассивной адсорбции газо-воздушной смеси, полученной из модельных углеводородных адсорбатов в герметичной камере объемом 1.5 л в статических условиях. Следует отметить, что при изучении адсорбции из модельной смеси, условно считали модельную смесь в объеме герметичной камеры в условии равновесия системы. Адсорбцию рассматривали в виде разности концентрации исходного адсорбата и концентрации его десорбированного количества, отнесенной к массе адсорбента.

Оценка адсорбции на углеродном адсорбенте проводилась методом газовой хромато-

Результаты пассивной адсорбции модельной смеси УВ адсорбатов на полимерном адсорбенте Терах-ТА

Адсорбат	Время удерживания, t_R , мин	$C_{исх},^*$ мкг/мкл	$C_d,^{**}$ мкг/мкл	$\alpha,^{***}$ мкг/г
изопентан	7.20±0.04	5.06	2.53	12.65
1-пентен	7.54±0.02	4.36	2.23	11.15
<i>n</i> -пентан	7.73±0.02	4.29	2.13	10.65
1-гексен	10.20±0.01	4.64	2.32	11.60
<i>n</i> -гексан	10.46±0.02	4.50	2.25	11.25
метилциклопентан	11.57±0.03	5.11	2.55	12.75
бензол	12.73±0.05	5.76	3.00	15.00
<i>n</i> -гептан	13.70±0.05	4.66	2.33	11.65
метилциклогексан	14.83±0.04	5.25	2.33	11.65
толуол	16.23±0.05	5.86	2.93	14.65
октан	16.93±0.07	4.79	2.39	11.95
этилбензол	19.22±0.07	5.74	2.94	14.70
<i>m</i> -ксилол, <i>p</i> -ксилол	19.45±0.08	5.88	5.87	29.35
нонан	19.92±0.05	4.89	2.45	12.25
<i>o</i> -ксилол	20.24±0.09	6.00	3.00	15.00
пропилбензол	21.90±0.09	5.86	2.93	14.65
ундекан	22.64±0.09	5.04	2.52	12.60
бутилбензол	24.61±0.08	5.88	2.94	14.70
додекан	27.43±0.08	4.64	2.32	11.60
нафталин	28.35±0.04	2.38	1.19	5.95
тридекан	29.56±0.05	4.66	3.33	10.65
метилнафталин	31.20±0.05	6.64	3.32	10.60
тетрадекан	31.54±0.01	5.00	2.50	5.50
пентадекан	33.38±0.01	4.86	2.43	6.15
гептадекан	33.40±0.02	4.66	2.49	6.45
октадекан	38.39±0.01	2.63	1.32	6.60
нонадекан	39.99±0.02	2.52	1.26	6.30

* — концентрация исходных адсорбатов, мкг/мкл;

** — количественная концентрация десорбированного адсорбата, мкг/мкл;

*** — адсорбция, мкг/г.

масс-спектрометрии на приборе SHIMADZU GCMS-QP2020 с применением термодесорбера Markes Unity2 с фокусирующей трубкой, охлаждаемой до (–10) °С.

Разделение компонентов осуществлялось на капиллярной колонке Rtx-5MS 60 м × 0.25 мм × 1.0 мкм. В качестве газа-носителя использовали гелий. Скорость потока составляла 1.3 мл/мин. Температура термостата колонки программировалась по следующей программе: 40 °С в течение 3 мин, затем подъем температуры со скоростью 8 °С/мин до 310 °С. Параметры масс-спектрального детектора: температура источника ионов 200 °С, напряжение детектора 0.88 kV, максимальная температура интерфейса 200 °С.

Обсуждение результатов

Исследование пассивной адсорбции различных моделей УВ проведено на углеродном адсорбенте Carbograph-4TD. Углеводородный состав обеспечивался двумя пробами — модель УВ адсорбатов (27 углеводородов) и модель нефти Баклановского месторождения. Результаты эксперимента приведены в табл. 3.

Экспериментально показано, что в результате пассивной адсорбции УВ на углеродном адсорбенте Carbograph-4TD из модели УВ адсорбатов удалось адсорбировать и десорбировать все УВ соединения. Наибольшая величина адсорбции наблюдается у углеводородов C_5 – C_{12} до 42.15 мкг/г, наименьшая у углеводородов C_{15} – C_{19} до 0.15 мкг/г. Результаты иллюстрируются масс-спектром (рис. 1).

Из полученных данных очевидно, что более избирательно из газо-воздушной смеси адсорбируются углеводороды с числом атомов углерода C_5 – C_{12} . Тем не менее, основываясь на том обстоятельстве, что в реальных полевых условиях адсорбаты, являющиеся типичными признаками присутствия нефти и газа для нефтяных месторождений, характеризуются более широким диапазоном углеводородов, чем калибровочная смесь, для обеспечения условий, приближенных к реальной геохимической съемке, был проведен эксперимент по методике пассивной адсорбции с использованием в качестве модели — высоковязкой нефти Баклановского месторождения. Эксперимент проводили в герметичной камере, время экспозиции 5 мин. Результаты приведены в табл. 4.

Результаты исследования пассивной адсорбции модельной смеси адсорбатов на углеродном адсорбенте Carbograph-4TD

Адсорбат	Время удерживания, t_R , мин	$C_{исх}$, мкг/мл	C_d , мкг/мл	α , мкг/г
изопентан	0.31±0,04	1.55	1.12	2.15
изогексан	3.68±0,09	4.80	2.65	10.75
пентан	1.87±0,08	5.15	3.30	19.25
1-гексен	0.96±0,06	5.55	2.47	15.40
гексан	0.47±0,01	5.70	2.11	17.95
метилциклопентан	0.54±0,01	6.10	2.63	17.35
бензол	0.65±0,01	6.20	2.54	18.30
гептан	0.35±0,01	3.14	3.66	2.60
метилциклогексан	0.29±0,01	10.35	3.54	34.05
толуол	0.88±0,02	8.00	2.49	27.55
октан	1.38±0,02	9.05	3.10	29.75
этилбензол	0.99±0,03	9.55	3.74	29.05
м,п-ксилол	2.45±0,09	3.11	3.52	2.05
нонан	0.96±0,06	8.50	3.61	24.45
о-ксилол	1.03±0,02	9.75	3.48	31.35
пропилбензол	1.11±0,02	4.80	1.44	10.65
ундекан	1.14±0,02	2.35	1.39	42.15
бутилбензол	1.22±0,02	2.70	1.14	1.15
додекан	1.24±0,02	11.05	3.52	37.65
нафталин	0.26±0,01	1.75	1.54	21.05
тридекан	2.07±0,08	1.45	1.22	16.90
метилнафталин	1.60±0,04	4.40	1.75	12.25
тетрадекан	1.81±0,07	6.90	2.69	1.05
пентадекан	1.91±0,08	1.57	4.95	16.90
гептадекан	2.21±0,09	3.05	3.82	3.85
октадекан	1.70±0,06	3.51	4.22	3.55
нонадекан	1.95±0,07	1.30	1.33	0.15

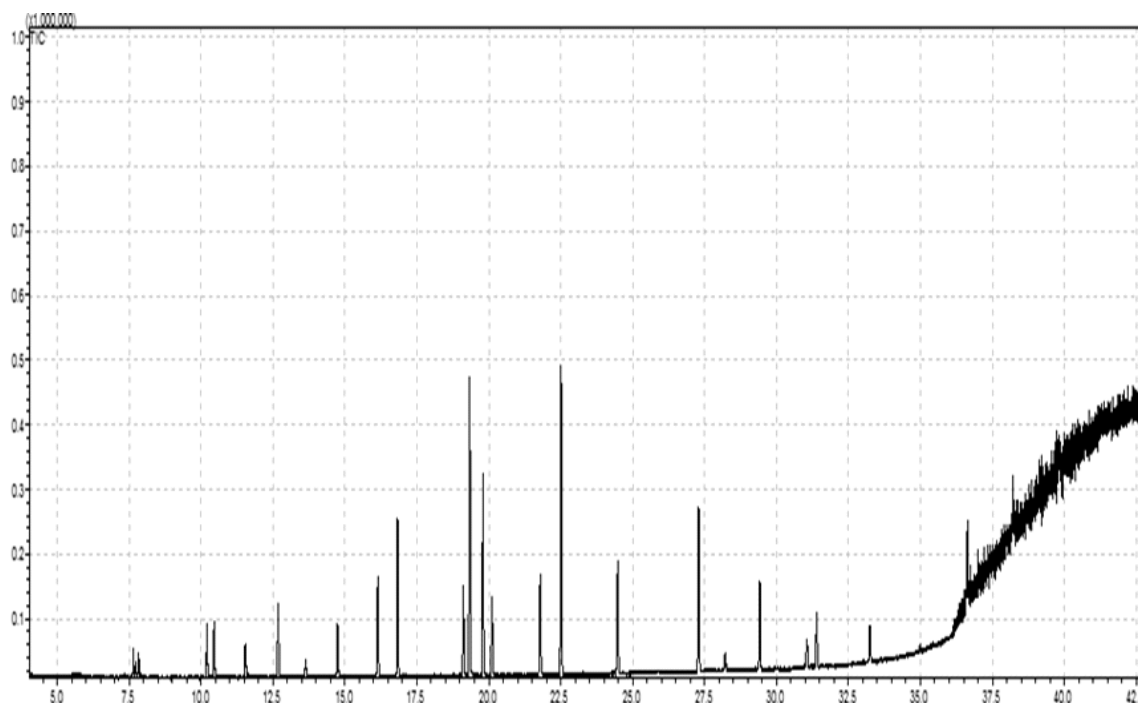


Рис. 1. Масс-спектр модельной смеси (V=1.0 мл) на углеродном адсорбенте Carbograph-4TD

Результаты исследования процесса пассивной адсорбции модели нефти Баклановского месторождения на углеродном адсорбенте Carbograph-4TD

Адсорбат	Время удерживания, t_R , мин	Площадь пика, %
изопентан	5.68±0,02	0.51
2-этилгексаль	6.07±0,01	4.25
2,3-диметилбутан	7.51±0,01	0.78
2-метилпентан	7.57±0,01	0.46
изогексан	7.96±0,03	0.44
гексан	8.39±0,03	0.61
2,2-диметилгептан	9.06±0,03	0.54
2,4-диметилпентан	9.21±0,02	0.43
метилциклопентан	9.34±0,02	0.23
2-метилгексан	10.36±0,06	2.12
циклогексан	10.44±0,03	0.28
2,3-диметилпентан	10.48±0,02	0.52
3-метилгексан	10.65±0,08	0.90
1,1-диметилциклопентан	10.73±0,02	1.83
1,3-диметилциклопентан	11.04±0,02	0.51
1,2-диметилциклопентан	11.14±0,08	0.36
изопропилциклобутан	11.21±0,08	1.13
гептан	11.38±0,02	0.55
2,2-диметилгексан	12.06±0,08	1.81
метилциклогексан	12.35±0,04	0.49
2,4-диметилгексан	12.44±0,08	0.45
этилциклопентан	12.64±0,04	0.39
цис-1,2,3-триметилциклопентан	12.80±0,08	0.56
1-октен	13.05±0,03	0.53
2,3-диметилгексан	13.31±0,03	1.20
2-метилгептан	13.41±0,03	0.45
2,6-диметилгептан	13.48±0,06	0.92
толуол	13.66±0,06	1.18
3-этилгексан	13.74±0,03	1.00
цис-4-триметилциклопентан	13.91±0,02	0.39
транс-1,2-диметилциклогексан	14.08±0,04	0.65
транс-1-этил-3-метилциклопентан	14.32±0,04	0.55
октан	14.39±0,04	0.72
цис-1,4-диметилциклогексан	14.58±0,03	1.18
1-децен	14.68±0,04	1.11
изопропилциклопентан	14.92±0,03	0.64
2,6-диметилпентан	15.09±0,04	0.68
2,5-диметилпентан	15.15±0,04	0.77
пропилциклопентан	15.33±0,03	3.67
этилциклогексан	15.38±0,06	0.83
3-этилгептан	15.46±0,06	0.55
м-ксилол, л-ксилол	15.56±0,06	0.84
2-циклогексилбутан	15.66±0,06	0.67
цис-1,2,3-триметилциклогексан	15.80±0,06	0.56
транс-1,2-диэтилциклопентан	15.92±0,04	0.90
2,6-диметил-2-октен	16.15±0,06	0.47
1-этил-4-метилциклогексан	16.57±0,07	1.00
1,2,4-триметилциклогексан	16.63±0,04	0.86
1,2-диметилциклоктан	16.87±0,04	0.76
3,5,5-триметилгексен	16.95±0,08	2.15
метилциклогептан	17.05±0,04	1.00
3-бутилциклогексан	17.20±0,04	1.11
4-метилдекан	17.34±0,08	0.79
бутилциклогексан	17.42±0,07	0.79
1,2-дибутилциклопропан	17.61±0,07	1.08
1-октанол	17.94±0,06	0.52
1,1,3-триметилциклогексан	18.10±0,06	0.51
2-изопропил-5-метил-1-гептанол	18.17±0,07	5.95
пентилциклогексан	18.31±0,08	1.15
2-метилнафталин	18.58±0,08	0.94
1,3-циклопентадиен	18.74±0,08	0.83
нафталин	19.01±0,08	0.57
1-метилнафталин	19.20±0,02	2.40
тридекан	19.67±0,02	20.99
гексадекан	19.43±0,02	0.52

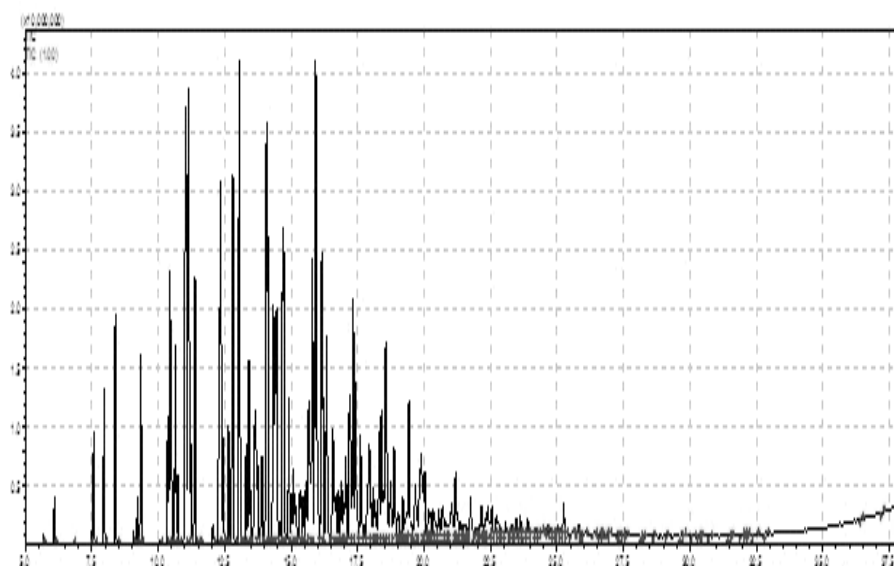


Рис. 2. Масс-спектр модели нефти Баклановского месторождения

В результате исследования пассивной адсорбции углеводородов из модели высоковязкой нефти Баклановского месторождения удалось идентифицировать до 70 соединений (рис. 2).

В масс-спектре наблюдались пики большей интенсивности для углеводородов средней части от C_5 до C_{12} и меньшей — для тяжелой части углеводородных соединений. Масс-спектр характеризуется наличием реперных соединений: 1,2-диметилциклопентана, 2-метилгексана, циклогексана, метилциклопентана, изопентана, гептана, 1-октена, транс-1,2-диметилциклогексана, цис-1,4-диметилциклогексана, 4-метилгептана, тридекана, гексадекана ¹¹.

Таким образом, при пассивной адсорбции углеводородов на углеродном адсорбенте Carbograph-4TD в составе модуль-сорбера более избирательно из модельной смеси адсорбатов адсорбируются углеводороды C_5 – C_{12} , величины адсорбции варьируют для УВ C_5 – C_{12} до 42.15 мкг/г, а на полимерном адсорбенте Тенах-ТА величины адсорбции для тяжелых УВ составили от 6.15 мкг/г для C_{15} (пентадекан) до 6.60 мкг/г для C_{18} (октадекан) (табл. 2) ⁹, что является приемлемым для геохимической оценки нефтегазоносности недр. Эти выводы также были подтверждены лабораторным экспериментом с использованием в качестве адсорбата модели высоковязкой нефти Баклановского месторождения.

Литература

1. Черепанов В. В., Меньшиков С. Н., Варягов С. А., Брызгин А. А., Бондарев В. Л., Гудзенко В. Т., Миротворский М. Ю. Выбор информативных критериев при поисках месторождений газа, газоконденсата и нефти // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. — 2012, №11. — С.20-30.
2. Паняк С. Г., Герман В. В. Новая методика поисков мелких и средних месторождений углеводородов // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. — 2010. — №3. — С.4-8.
3. Gallego E. Comparative of the adsorption performance of a multi-sorbent bed (Carbotrap, Carbopack X, Carboxen 569) and a Tenax TA adsorbent tube for the analysis of Volatile Organic Compounds (VOCs) // Talanta. — 2010. — V.81, №3. — Pp.916-924.
4. Супруненко О.И., Тугарова М.А. Геохимия нафтидов. — СПб.: Изд-во СПб. ун-та, 2002. — С.24-35.
5. Онучак Л.А., Лапшин С.В., Кудряшов С.Ю., Аكوпова О.Б. Адсорбция органических соеди-

References

1. Cherepanov V.V., Menshikov S.N., Varyagov S.A., Bryzhin A.A., Bondarev V.L., Gudzenko V.T., Mirotvorsky M.Yu. *Vybor informativnykh kriteriyev pri poiskakh mestorozhdeniy gaza, gazokondensata i nefti* [Choice of informative criteria while prospecting for gas, gas-condensate and oil fields]. *Geologiya, geofizika i razrabotka neftyanykh i gazovykh mestorozhdeniy* [Geology, Geophysics and Oil and Gas Field Development], 2012, no.11, pp.20-30.
2. Panyak S.G., German V.I. *Novaya metodika poiskov melkikh i srednikh mestorozhdeniy uglevodorodov* [The new method for prospecting small and medium-size hydrocarbon fields]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Neft' i gaz* [News of higher educational institutions. Oil and gas], 2010, no.3, pp.4-8.
3. Gallego E. [Comparative of the adsorption performance of a multi-sorbent bed (Carbotrap, Carbopack X, Carboxen 569) and a Tenax TA adsorbent tube for the analysis of Volatile Organic Compounds (VOCs)]. *Talanta*, 2010, vol.81, no.3, pp.916-924.

- нений на графитированной термической саже, модифицированной нематическим краун-эфиром // Журн. физ. химии.— 2005.— Т.79, №5.— С.943-946.
6. Song S. K., Shon Z. H., Kim K. H., Photochemical oxidation and dispersion of gaseous sulfur compounds from natural and anthropogenic sources around a coastal location // *Atmos. Environ.*— 2009.— Pp.3015-3023.
 7. Hazrati S., Harrad S. Calibration of polyurethane foam (PUF) disk passive air samplers for quantitative measurement of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): factors influencing sampling rates // *Chemosphere.*— 2007.— V.67.— P.448-455.
 8. Золотов Ю.А., Вершинин В.И. История и методология аналитической химии.— М.: Академия, 2007.— 464 с.
 9. Бадикова А.Д., Рулло А.В., Аблеев Р.И., Бейгул Н.А., Парамонов Е.А., Алехина И.Е. Сорбция углеводородных сорбатов, типичных для нефтяных месторождений, на поверхности полимерного адсорбента Tenax // Вестник Башкирского университета.— 2018.— Т.23, №4.— С.1074-1078.
 10. Киселева А.В., Древинга В.П. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии.— М.: Моск. ун-т, 1973.— 448 с.
 11. Хисамов Р.С., Харрингтон П., Герман В., Войтович С.Е., Чернышова М.Г. Применение метода *gore-sorber* в комплексе геофизических и геохимических исследований при диагностике углеводородных залежей // Георесурсы.— 2009.— №1(29).— С.29-32.
 4. Suprunenko O.I., Tugarova M.A. *Geokhimiya naftidov* [Geochemistry of naphthides]. Publishing House of St. Petersburg. Univ., 2002, pp.24-35.
 5. Onuchak L.A., Lapshin S.V., Kudryashov S.Yu., Akopova O.B. [Adsorption and selective retention of organic compounds by graphitized thermal black modified with a nematic crown ether]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2005, vol.79, no.5, pp.817-819.
 6. Song S. K., Shon Z. H., Kim K. H. [Photochemical oxidation and dispersion of gaseous sulfur compounds from natural and anthropogenic sources around a coastal location]. *Atmos. Environ.*, 2009, pp.3015-3023.
 7. Hazrati S., Harrad S. [Calibration of polyurethane foam (PUF) disk passive air samplers for quantitative measurement of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): factors influencing sampling rates]. *Chemosphere*, 2007, vol.67, pp.448-455.
 8. Zolotov Yu.A., Vershinin V.I. *Istoriya i metodologiya analiticheskoy khimii* [History and methodology of analytical chemistry]. Moscow, Akademiya Publ., 2007, 464 p.
 9. Badikova A.D., Rullo A.V., Ableyev R.I., Beygul N.A., Paramonov Ye.A., Alekhina I.Ye. *Sorbtsiya uglevodorodnykh sorbatov, tipichnykh dlya neftyanykh mestorozhdeniy, na poverkhnosti polimernogo adsorbenta Tenax* [The sorption of hydrocarbon sorbates typical for oil fields on the surface of tenax polymer sorbent]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of the Bashkir University], 2018, vol.23, no.4, pp.1074-1078.
 10. Kiseleva A.V., Drevinga V.P. *Eksperimental'nyye metody v adsorbtsii i molekulyarnoy khromatografii* [Experimental methods in adsorption and molecular chromatography]. Moscow, Moscow State University Publ., 1973, 448 p.
 11. Khisamov R.S., Kharrington P., German V., Voytovich S.Ye., Chernyshova M.G. *Primene-niye metoda gore-sorber v komplekse geofizicheskikh i geokhimicheskikh issledovaniy pri diagnostike uglevodorodnykh zalezhey* [Application of the gore-sorber method in a complex of geophysical and geochemical studies in the diagnosis of hydrocarbon deposits]. *Georesursy* [Georesources], 2009, no.1(29), pp.29-32.

И. Б. Грудников (д.т.н., проф.)

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВЫХОДА КОКСА ПО КОКСУЕМОСТИ НЕФТИ В ПРОЦЕССЕ КОКСОВАНИЯ ОСТАТКОВ ПЕРЕГОНКИ НЕФТИ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра нефтехимии и химической технологии
450062 Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел (347)2420932; e-mail: grudnikov@ufanet.ru

I. B. Grudnikov

PREDICTION OF COKE YIELD BY OIL COKING ABILITY IN THE PROCESS OF COKING OIL DISTILLATION RESIDUES

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; ph. (347)2420932; e-mail: grudnikov@ufanet.ru

Рассмотрено коксование остатков перегонки нефти на установках замедленного коксования. Показано отсутствие метода прогнозирования выхода кокса. С учетом концепции взаимной обусловленности содержания компонентов в нефти разработан метод прогнозирования выхода кокса. Характеристика сырой нефти: коксуемость и выход остатков перегонки нефти может быть использована для прогнозирования выхода кокса на установке замедленного коксования без каких-либо дополнительных экспериментов.

Ключевые слова: замедленное коксование, коксование остатков перегонки нефти, коксуемость нефти, прогнозирование выхода кокса.

Coking oil distillation residues at delayed coking installations have been considered. The lack of the method of the prediction of coke yield has been showed. Taking into account the concept of cross-conditionality of oil component content the method of the prediction of coke yield has been developed. Crude oil characteristic: oil coke ability and oil distillation residues yield can be used for the prediction of coke yield at delayed coking installation without any additional experiments.

Key words: coke yield, coking oil distillation residues, delayed coking, oil coke ability, prediction of coke yield.

Процесс коксования нефтяного сырья позволяет увеличить выход жидких нефтепродуктов, а также приводит к получению газообразных продуктов и кокса, который во многих случаях является ценным материалом в других отраслях промышленности. Для изучения процесса является полезным определение коксуемости сырья по Конрадсону. Метод заключается в нагревании образца сырья в стандартных условиях при атмосферном давлении. Вследствие термического крекинга образца происходит как испарение паров и жидких фракций, так и образование продуктов уплотнения — кокса. Таким же образом процесс коксования протекает и в промышленных кубах. Поэтому коксуемость сырья по Конрадсону численно выражает выход кокса на сырье кок-

сования в кубах. Однако современные установки используют иной вариант коксования: сырье предварительно нагревают в трубчатой печи и затем подают его в реакционную камеру, при постепенном заполнении которой происходит термический крекинг сырья с выводом газожидкостной фазы и накоплением твердой фазы — кокса. Процесс проводят при давлении выше атмосферного, а часть жидкости возвращают в камеру, рециркулируют. То и другое позволяет получить дополнительное количество кокса по сравнению с коксованием в кубах. В этом случае выход кокса на сырье коксования можно связать с коксуемостью сырья посредством коэффициента пропорциональности, превышающего единицу. Но конкретная величина этого коэффициента, как по-

Дата поступления 02.10.19

казывает зарубежная и отечественная практика, сильно зависит не только от величины давления и коэффициента рециркуляции, но и от собственно коксуетости сырья ¹.

Поэтому для определения выхода кокса на промышленных установках замедленного коксования проводят предварительные исследования на лабораторном и нестандартном пилотном оборудовании. Например, нужно получить представительный образец нефти, провести его атмосферную и вакуумную перегонку с получением остатков перегонки, различающихся разной глубиной отбора дистиллятов, и провести коксование этих остатков при разных давлениях и коэффициентах рециркуляции. В результате можно определить выход кокса, соответствующий промышленным условиям. К сожалению, такой подход требует много времени и часто недоступен.

Целесообразно разработать более простой метод расчета выхода кокса, например, по справочной характеристике исходной нефти.

Сформировавшуюся в залежи нефть можно считать единым организмом, и это дает основание полагать, что по какой-то отдельной части этого организма допустимо судить о других его частях. Исходя из принципа единства законов природы, уместно вспомнить предложенный Кювье (Cuvier) закон соотношения органов животных организмов (и их функциональной корреляции), в силу которого изменение в одном из органов сопровождается непременно рядом изменений в других. Применительно к решению нашей задачи интересно отметить известные в зарубежной практике зависимости, позволяющие по одному из разных вариантов рассчитать выход на нефть остаточного битума с пенетрацией 100 единиц: a — по коксуетости нефти, b — по плотности нефти и c — по выходу остатка перегонки нефти и его плотности ². Очевидно, эти показатели взаимосвязаны и могут быть использованы для выбора технологии ³. Следует подчеркнуть, что упомянутые показатели качества нефти входят в ее характеристику.

На основании изложенного принято, что расчет выхода кокса в процессе замедленного коксования может быть основан на использовании справочной характеристики нефти — коксуетости по Конрадсону, причем образование дополнительного количества кокса вследствие рециркуляции дистиллята коксования следует определить в ходе типичного эксперимента.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования использованы следующие нефти (в скобках указана их коксуетость по Конрадсону): североварьеганская (1.14%), варьеганская (1.43%), сахалинская (1.6%), ак-дарьинская (1.8%), котуртепинская (2.2%), самотлорская (2.5%), западнотэбукская (3.9%) ¹.

В лабораторных условиях получены остатки атмосферной и вакуумной перегонки нефтей, различающиеся отбором дистиллятов. Проведено коксование полученных остатков с определением выходов кокса. Использованы также промышленные и литературные данные. С учетом того, что на выход кокса в процессе замедленного коксования влияют величины давления и коэффициента рециркуляции, учитывались результаты опытов, проведенных на обычных режимах работы установок замедленного коксования, вырабатывающих малосернистый кокс, т. е. при коэффициенте рециркуляции примерно 1.3 и давлении в реакторах 0.30–0.35 МПа.

Результаты и их обсуждение

Полученные результаты обобщены в виде аналитической зависимости, связывающей выход кокса при коксовании остатка перегонки с характеристикой исходной нефти: ее коксуетостью и выходом остатка перегонки (в расчете на нефть). Это позволяет, зная справочную характеристику нефти, без дальнейшей экспериментальной работы рассчитать выход кокса в процессе замедленного коксования того или иного остатка перегонки этой нефти.

Следует оценить допустимую область применения установленной зависимости, поскольку ее эмпирический коэффициент получен при конкретных вышеуказанных величинах коэффициентов рециркуляции и давления, увеличение которых способствует увеличению выхода кокса (и уменьшению производительности).

Учитывая величины коэффициентов рециркуляции и давления, представленные в литературе: 1.2–1.6 и 0.18–0.4 МПа ⁴; 1.25–1.3 и 0.32–0.36 МПа ⁵; 1.4–1.8 ⁶; 1.4–1.6 ⁷ — можно заключить, что выбранный нами режим в общем соответствует используемому в промышленности, несколько отличаясь меньшими величинами, что минимизирует выход кокса, а это обычно и является целью процесса замед-

ленного коксования. Таким образом, полученные результаты пригодны для решения практических задач.

Для удобства использования установленные зависимости выхода кокса от коксуемости нефти и выхода остатка перегонки представлены графически (рис.), причем коксуемости нефтей выражены целочисленными величинами: 1, 2, 3 и 4 %, что облегчает нахождение искомого результата и для промежуточных величин — путем визуальной интерполяции на графике.

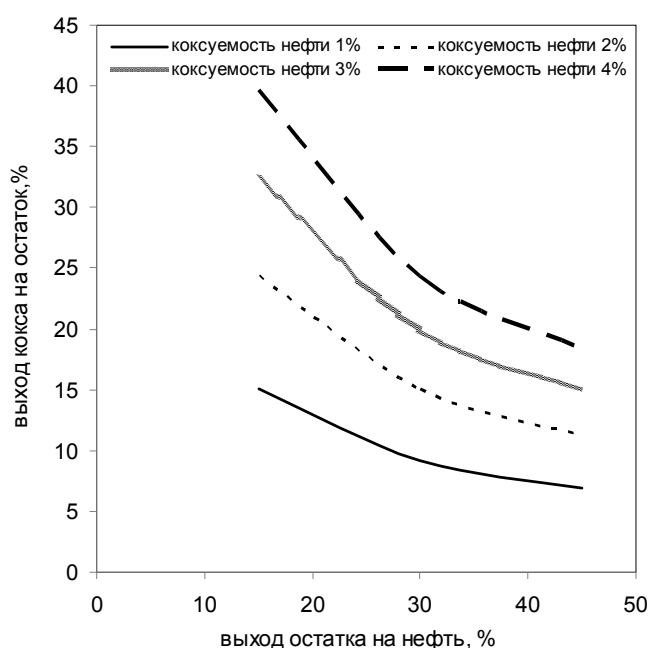


Рис. Зависимость выхода кокса от коксуемости нефти и выхода остатка перегонки на нефть

Литература

1. Грудников И.Б. Расчет выхода кокса при коксовании нефтяных остатков // Химия и технология топлив и масел. — 1981. — №10. — С.52-53.
2. Грудников И.Б. Нефтяные битумы. Процессы и технологии производства. — Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2015. — 288 с.
3. Грудников И.Б., Худайдатова Л.Б. Снижение энергозатрат на комбинированных установках VT-битумная // Химия и технология топлив и масел. — 1982. — №11. — С.11-13.
4. Ахметов С.А., Сериков Т.П., Кузеев И.Р., Баязитов М.И. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа. СПб.: Недра, 2006. — 868 с.
5. Кретинин М.В. Механотехнологические аспекты производства нефтяного кокса. — Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2009. — 328 с.
6. Хайрудинов И.Р., Тихонов А.А., Таушев В.В., Теляшев Э.Г. Современное состояние и перспективы развития термических процессов переработки нефтяного сырья. — Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2015. — 328 с.
7. Ахметов М.М., Карпинская Н.Н., Теляшев Э.Г. Нефтяной кокс: получение, качество, прокаливание, области использования. — Уфа: Изд-во АО ИНХП, 2018. — 584 с.

References

1. Grudnikov I.B. *Raschet vyhoda koksa pri koksovaniy neftnyanyh ostatkov* [Calculation of coke yield during coking of oil residues]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and technology of fuels and oils], 1981, no.10, pp.52-53.
2. Grudnikov I.B. *Neftnyanye bitумы. Protsey i tekhologii proizvodstva* [Petroleum bitumen. Processes and production technologies]. Ufa, GUP INChP RB Publ., 2015, 288 p.
3. Grudnikov I.B., Khudaidatova L.B. *Snizhenie energozatrat na kombinirovannykh ustanovkakh VT-bitumnaya* [Reduction of energy consumption in combined installation VT-bitumen]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and technology of fuels and oils], 1982, no.11, pp.11-13.
4. Akhmetov S.A., Serikov T.P., Kuzeev I.R., Bayazitov M.I. *Tekhnologiya i oborudovanie protsesov pererabotki nefti i gaza* [Technology and equipment for oil gas refining processes]. Sankt-Petersburg, Nedra Publ., 2006, 868 p.
5. Kretinin M.V. *Mekhanokhemieskie aspekty proizvodstva neftyanogo koksa* [Mechanical and technological aspects of petroleum coke production]. Ufa, GUP INChP RB Publ., 2009, 328 p.
6. Khairudinov I.R., Tikhonov A.A., Taushev V.V., Telyashev E.G. *Sovremennoe sostoyanie i perspektivy razvitiya termicheskikh protsesov pererabotki neftyanogo syr'ya* [Status quo and development prospects for thermal refining processes of petroleum feed]. Ufa, GUP INChP RB Publ., 2015, 328 p.
7. Akhmetov M.M., Karpinskaya N.N., Telyashev E.G. *Neftyanoi kokc: poluchenie, kachestvo, prokalivanie, oblasti ispolzovaniya* [Petroleum coke: Production, quality, calcinations, areas of use]. Ufa, AO INChP Publ., 2018, 584 p.

М. Р. Аглиуллин (к.х.н., н.с.)¹, Р. З. Куватова (к.х.н, м.н.с.)¹, Э. Р. Мухамедьянова (магистрант)²

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СИЛИКОАЛЮМОФОСФАТНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО СИТА SAPO-11 ВЫСОКОЙ ДИСПЕРСНОСТИ

¹ Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
лаборатория приготовления катализаторов

450075, г. Уфа, пр. Октября, 141; тел. (347)2842750, e-mail: maratradikovich@mail.ru

² Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра нефтехимии и химической технологии

450062, г. Уфа, Космонавтов, 1; e-mail: eli.muxamedianowa@yandex.ru

M. R. Agliullin¹, R. Z. Kuvatova¹, E. R. Mukhamedyanova²

CRYSTALLIZATION OF HIGH DISPERSION SILICOALUMOPHOSPHATE MOLECULAR SIEVE SAPO-11

¹ Institute of Petrochemistry and Catalysis RAS

141, Prospect Oktyabrya Str., 450075, Ufa, Russia; ph. (347)2842750, e-mail: maratradikovich@mail.ru

² Ufa State Petroleum Technological University,

1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; e-mail: eli.muxamedianowa@yandex.ru

Предложен способ кристаллизации силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11 высокой дисперсности. Показано, что кристаллизация силикоалюмофосфатного геля, приготовленного с использованием в качестве источника алюминия псевдобемита и подвергнутого старению при 90 °С, позволяет получать указанный выше цеолит высокой фазовой чистоты и степени кристалличности, равной 96%. По данным электронной сканирующей микроскопии полученные образцы SAPO-11 характеризуются морфологией, близкой к кубической и размером кристаллов от 0.2 до 0.5 мкм.

Ключевые слова: гетерогенный катализ; гидроизомеризация высших парафинов; силикоалюмофосфаты SAPO-п; цеолиты.

Работа выполнена при поддержке гранта Республики Башкортостан для молодых ученых 2019 г.

Процессы селективной гетерогенно-каталитической гидроизомеризации *n*-парафинов C₁₆ и выше, содержащихся в дизельных и масляных фракциях, в изопарафины позволяют получать зимние и арктические сорта дизельного топлива, а также синтетические масла III группы¹.

Дата поступления 23.07.19

The paper proposes a method of crystallization of high dispersibility SAPO-11 silicoaluminophosphate molecular sieve. It is shown that crystallization of a silicoaluminophosphate gel prepared using pseudoboehmite as an aluminum source and aged at 90 °C makes it possible to obtain the above-mentioned zeolite of high phase purity and crystallinity close to 96%. The obtained samples of SAPO-11 According to the electron scanning microscopy data, they are characterized by a morphology close to cubic and the size of crystals is from 0.2 to 0.5 microns.

Key words: heterogeneous catalysis; hydroisomerization of higher paraffins; SAPO-*n* silicoaluminophosphates; zeolites.

This work was supported by a grant of the Republic of Bashkortostan for young scientists in 2019.

Из литературных данных следует², что для упомянутого выше процесса наиболее эффективными являются бифункциональные платиносодержащие катализаторы, в которых кислотную функцию и требуемую пористую структуру обеспечивает силикоалюмофосфатное молекулярное сито SAPO-11. Указанный цеолит, благодаря размеру пор 4.0×6.5 Å и одномерной канальной структуре, позволяет изме-

ризовать *n*-парафины, в основном, в монометилзамещенные изомеры, и значительно снизить вклад последующий реакции крекинга, характерной для ди-, три- и более метилзамещенных молекул.

В настоящее время установлено, что снижение диффузионных ограничений из-за уменьшения размеров кристаллов цеолита или создания в нем дополнительных транспортных пор позволяет увеличить активность и селективность катализаторов на основе SAPO-11 в гидроизомеризации высших *n*-парафинов³.

В работе⁴ предложен способ синтеза SAPO-11 с размером кристаллов ~200 нм. Способ основан на проведении двухстадийной кристаллизации реакционного геля состава: 1.0 Al₂O₃:1.0 P₂O₅:2.0 DPA:0.3 SiO₂:50 H₂O.

В работе⁵ предложена кристаллизация SAPO-11 с размером кристаллов ~30 нм, которые агрегированы в более крупные частицы. Способ основан на проведение кристаллизации в растворе этиленгликоля.

Главным недостатком вышеперечисленных способов получения кристаллов SAPO-11 является многостадийность кристаллизации и повышенное содержание темплата в исходном геле.

Таким образом, несмотря на значительное количество публикаций, посвященных приготовлению указанного силикоалюмофосфата⁶, проблема доступного для практической реализации способа его синтеза с размером кристаллов менее 1 мкм, которые принято называть нанокристаллами, все еще не решена. Ее решению и посвящена данная работа.

Материалы и методы исследования

Образцы SAPO-11 готовили гидротермальным синтезом из реакционного геля состава: 1.0Al₂O₃:1.0P₂O₅:0.2SiO₂:1.0ДПА:50H₂O. В качестве источника фосфора, алюминия, кремния и темплата использовали ортофосфорную кислоту (85%, H₃PO₄, Реахим), псевдобемит (PB, 78% Al₂O₃, Plural Sasol SB), тетраэтилортосиликат (ТЭОС) и ди-*n*-пропиламин (99%, ДПА, AcrosOrganics), соответственно.

Силикоалюмофосфатный гель синтезировали следующим образом: к 10.0 г ортофосфорной кислоты приливали 35.6 г дистиллированной воды, в полученный раствор добавляли 5.5 г бемита и интенсивно перешивали в течение 1 ч, затем в образовавшийся гель приливали 4.4 г ди-*n*-пропиламина и 1.8 г ТЭОС и выдерживали полученный гель в термостате при 90 °С в течение 24 ч. Приготовленный гель в дальнейшем обозначен Gel-SAPO. Получен-

ный гель подвергали кристаллизации при 200 °С в течение 12 ч в автоклавах из нержавеющей стали со специальным фторопластовым покрытием. Образец кристаллического SAPO-11, синтезированного из геля Gel-SAPO, обозначен как Nano-SAPO-11.

Химический состав полученных силикоалюмофосфатов анализировали методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборе EDX 720/900HS фирмы «Shimadzu».

Рентгенофазовый анализ (РФА) высушенных гелей SAPO и непрокаленных образцов SAPO-11 проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance в CuKα излучении. Сканирование осуществляли в области углов 2θ от 3 до 50–80 ° с шагом 1 °/мин, время накопления в точке 2 с. Обработку рентгенограмм проводили в программе TOPAS и Eva с привлечением базы данных PDF2.

Морфологию и размер кристаллов для силикоалюмофосфатов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе JEOL JSM-6490LV при ускоряющем напряжении 10kV.

Удельную поверхность и суммарный объем пор измеряли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на сорбтометре Nova 1200e. Расчет удельной поверхности по БЭТ проводили при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.2$. Расчет объема микропор проводили методом *t*-plot⁷.

Термопрограммированную десорбцию аммиака проводили по методике, описанной в⁸.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведен химический состав исходного силикоалюмофосфатного геля (Gel-SAPO) и продукта его кристаллизации (Nano-SAPO-11).

Таблица 1
Элементный и фазовый состав исходного силикоалюмофосфатного геля и кристаллического силикоалюмофосфата

Образец	Химический состав	Фазовый состав	Степень кристалличности, % отн.
Gel-SAPO	Al _{1.00} P _{0.98} Si _{0.10}	Ph.DPA + Am.SAPO + +PB	-
Nano-SAPO-11	Al _{1.00} P _{0.91} Si _{0.09}	SAPO-11	96

Условные обозначения: Ph.DPA – фосфат ди-*n*-пропиламина; Am.SAPO – аморфный силикоалюмофосфат; PB – псевдобемит.

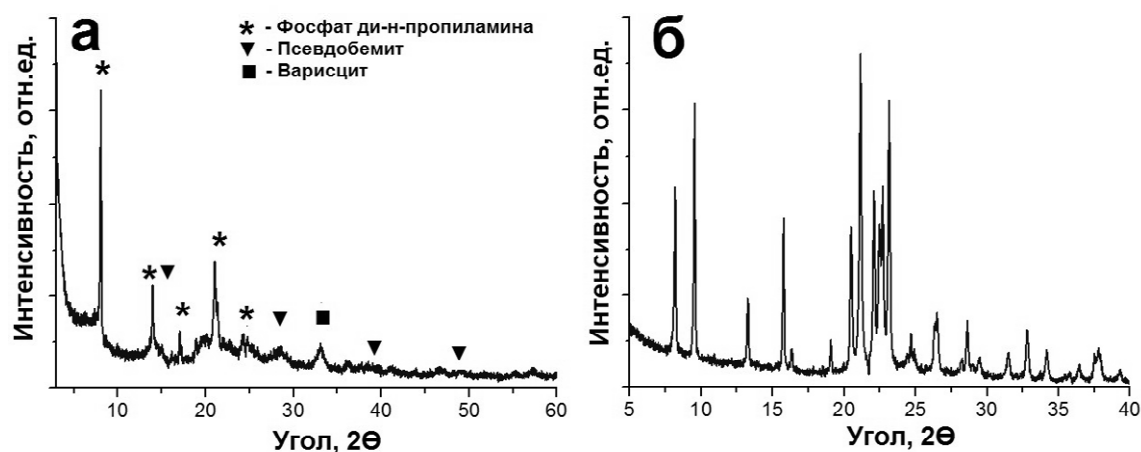


Рис. 1. Рентгенограммы: а – исходный силикоалюмофосфатный гель, образец Gel-SAPO; б – кристаллический силикоалюмофосфат Nano-SAPO-11

Видно, что в исходном геле содержание кремния выше, чем в кристаллическом силикоалюмофосфате. Полученные результаты объясняются тем, что часть кремния при кристаллизации не внедряется в алюмофосфатную решетку и остается в маточном растворе.

На рис. 1 приведены рентгенограммы для исходного геля и продукта кристаллизации. Видно, что исходный гель состоит из трех фаз, а именно: фосфата ди-*n*-пропиламина, нерастворенного псевдобемита и аморфного силикоалюмофосфата. Продукт кристаллизации геля SAPO-11 является силикоалюмофосфатом высокой фазовой чистоты и степени кристалличности, равной 96%.

На рис. 2 приведен снимок, полученный путем сканирующей электронной микроскопии, на котором видно, что образец обладает кристаллами размером от 0.2 до 0.5 мкм. Следует отметить, что формирование мезопор в Nano-SAPO-11 обусловлено высокой дисперсностью кристаллов и наличием сростков между ними.

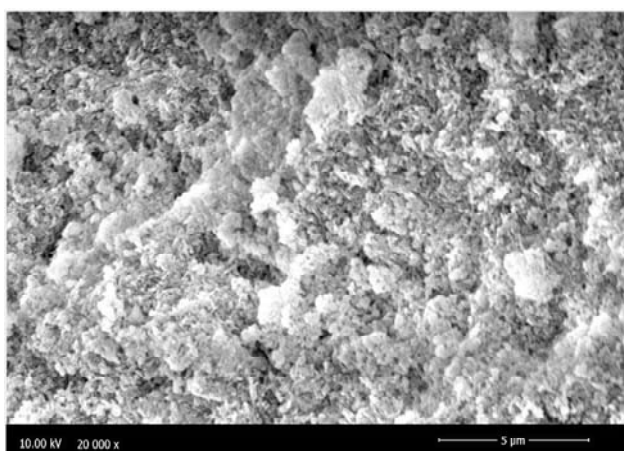


Рис. 2. Снимок СЭМ для образца кристаллического силикоалюмофосфата Nano-SAPO-11

Известно^{9,10}, что размер кристаллов цеолитных материалов сильно зависит от степени пересыщения по зародышам кристаллизации. Так, формирование нанокристаллов обусловлено высокими степенями пересыщения. Ранее нами было показано¹¹, что при кристаллизации структурного аналога SAPO-11 – алюмофосфатного молекулярного сита AlPO₄-11 проведение стадии выдержки геля при 90 °С приводит к возникновению в нем высокой концентрации аморфного алюмофосфата, благоприятствующей кристаллизации. По-видимому, и в силикоалюмофосфатном геле в результате выдержки при 90 °С в течение 24 ч, достигаются высокие степени пересыщения по зародышам кристаллизации, что в дальнейшем приводит к формированию высокодисперсных кристаллов SAPO-11.

Известно, что каталитические свойства молекулярных сит сильно зависят от кислотных свойств и характеристик пористой структуры. В табл. 2 приведены их значения и для Nano-SAPO-11. Видно, что для указанного образца суммарная кислотность по ТПД NH₃ составляет более 303 мкмоль/г, удельная поверхность – более 205 м²/г и объем микро- и мезопор – по 0.08 см³/г.

Таблица 2

Кислотные свойства и характеристики пористой структуры кристаллического силикоалюмофосфата Nano-SAPO-11

Образец	$V_{\text{микро}}$, см ³ /г	$V_{\text{мезо}}$, см ³ /г	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	Σ_{NH_3} , мкмоль/г
Nano-SAPO-11	0.08	0.08	205	303

Условные обозначения: $V_{\text{микро}}$ – объем микропор; $V_{\text{мезо}}$ – объем мезопор; $S_{\text{БЭТ}}$ – удельная поверхность по теории БЭТ; Σ_{NH_3} – суммарная кислотность по аммиаку.

Таким образом, разработанный способ синтеза высокодисперсного силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11 высокой фазовой чистоты и степени кристалличности,

равной 96%, является перспективным для практической реализации и позволяет перейти к приготовлению на его основе отечественных катализаторов для гидроизомеризации высших *n*-парафинов C₇–C₁₆.

Литература

1. Akhmedov V.M., Al-Khowaiter S.H. Recent Advances and Future Aspects in the Selective Isomerization of High *n*-Alkanes // *Catalysis Reviews*.— 2007.— V.49.— Pp.133-139.
2. Deldari H. Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins // *Applied Catalysis A: General*.— 2005.— V.293.— Pp.1-10.
3. Dongliang Jin, Guanghua Ye, Jingwei Zheng, Weimin Yang, Kake Zhu, Marc-Olivier Coppens, Xingguo Zhou. Hierarchical Silicoaluminophosphate Catalysts with Enhanced Hydroisomerization Selectivity by Directing the Orientated Assembly of Premanufactured Building Blocks // *ACS Catalysis*.— 2017.— V.7.— Pp.5887-5902.
4. Xinyuan Li, Yingrui Xu, Yunyun Dong, Weikun Lai, Weiping Fang, Xiaodong Yi. Fabrication of nano-sized SAPO-11 crystals with enhanced dehydration of methanol to dimethyl ether // *Catalysis Communications*.— 2018.— V.103.— Pp.1-4.
5. Rupali Jha, Bharat Modhera. Synthesis and Characterization of Nano-Crystalline Silicoaluminophosphate's from Non-aqueous Media // *Materials Today: Proceedings*.— 2017.— V.4.— Pp.4104-4107.
6. Rekha Yadav, Ayyamperumal Sakthivel. Silicoaluminophosphate molecular sieves as potential catalysts for hydroisomerization of alkanes and alkenes // *Applied Catalysis A: General*.— 2014.— V.481.— Pp.143-160.
7. Gregg S. J., Sing K. S. W., Salzberg H. W. Adsorption Surface Area and Porosity // *Journal of The Electrochemical Society*.— 1967.— V.11.— P.279.
8. Yushchenko V. V. Calculation of the acidity spectra of catalysts from temperature-programmed ammonia desorption data // *J. Phys. Chem.*— 1997.— V.71.— P.628.
9. Cejka J., Corma A., Zones S. Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications.— Wiley-VCH, Weinheim, 2010.— 918 p.
10. Ruren Xu, Wenqin Pang, Jihong Yu, Qisheng Huo, Jiesheng Chen. Chemistry of zeolites and related porous materials synthesis and structure. Singapore: John Wiley & Sons (Asia), 2007.— 679 p.
11. Agliullin M.R., Khairullina Z.R., Faizullin A.V., Petrov A.I., Badretdinova A.A., Talzi V.P., Kutepov B.I. Selective Crystallization of Aluminophosphate Molecular Sieves with an AEL Structure // *Catal. Ind.*— 2019.— V.11.— Pp.1-6.

References

1. Akhmedov V.M., Al-Khowaiter S.H. [Recent Advances and Future Aspects in the Selective Isomerization of High *n*-Alkanes]. *Catalysis Reviews*, 2007, vol.49, pp.133-139.
2. Deldari H. [Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, vol.293, pp.1-10.
3. Dongliang Jin, Guanghua Ye, Jingwei Zheng, Weimin Yang, Kake Zhu, Marc-Olivier Coppens, Xingguo Zhou [Hierarchical Silicoaluminophosphate Catalysts with Enhanced Hydroisomerization Selectivity by Directing the Orientated Assembly of Premanufactured Building Blocks]. *ACS Catalysis*, 2017, vol.7, pp.5887-5902.
4. Xinyuan Li, Yingrui Xu, Yunyun Dong, Weikun Lai, Weiping Fang, Xiaodong Yi. [Fabrication of nano-sized SAPO-11 crystals with enhanced dehydration of methanol to dimethyl ether]. *Catalysis Communications*, 2018, vol.103, pp.1-4.
5. Rupali Jha, Bharat Modhera [Synthesis and Characterization of Nano-Crystalline Silicoaluminophosphate's from Non-aqueous Media]. *Materials Today: Proceedings*, 2017, vol.4, pp.4104-4107.
6. Rekha Yadav, Ayyamperumal Sakthivel [Silicoaluminophosphate molecular sieves as potential catalysts for hydroisomerization of alkanes and alkenes]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, vol.481, pp.143-160.
7. Gregg S. J., Sing K. S. W., Salzberg H. W. [Adsorption Surface Area and Porosity]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1967, vol.11, p.279.
8. Yushchenko V. V. [Calculation of the acidity spectra of catalysts from temperature-programmed ammonia desorption data]. *J. Phys. Chem*, 1997, vol.71, p.628.
9. Cejka J., Corma A., Zones S. [Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications]. Wiley-VCH, Weinheim, 2010, 918 p.
10. Ruren Xu, Wenqin Pang, Jihong Yu, Qisheng Huo, Jiesheng Chen [Chemistry of zeolites and related porous materials synthesis and structure]. Singapore, John Wiley & Sons (Asia), 2007, 679 p.
11. Agliullin M.R., Khairullina Z.R., Faizullin A.V., Petrov A.I., Badretdinova A.A., Talzi V.P., Kutepov B.I. [Selective Crystallization of Aluminophosphate Molecular Sieves with an AEL Structure]. *Catal. Ind.*, 2019, vol.11, pp.1-6.

А. А. Ольхов (к.т.н., зав.лаб.) ^а, А. Г. Филатова (к.х.н., н.с.) ^б, А. Л. Жулькина (н.с.) ^а,
А. Л. Иорданский (д.х.н., гл.н.с.) ^а, А. А. Бурмистров (м.н.с.) ^б

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА УЛЬТРАТОНКИХ ВОЛОКОН ПОЛИ-(3-ГИДРОКСИБУТИРАТА) С НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДОВ КРЕМНИЯ И ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н.Н. Семенова РАН,

^а лаборатория диффузионных явлений в полимерных системах,

^б лаборатория фотохимии полимеров

119991, г. Москва, ул. Косыгина, 4, тел. (495) 9397434; e-mail: aolkhov72@yandex.ru

A. A. Ol'khov, A. G. Filatova, A. L. Zhul'kina, A. L. Iordanskiy, A. A. Burmistrov

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF ULTRA THIN FIBERS POLY-(3-HYDROXYBUTYRATE) WITH NANOPARTICLES OF SILICON AND TITANIUM OXIDES OBTAINED BY ELECTROSPINNING

Semenov Institute of Chemical Physics

4, Kosygina Str., 119991, Moscow, Russia; ph. (495) 9397434; e-mail: aolkhov72@yandex.ru

Исследованы матриксы на основе нановолокон поли-(3-гидроксibuтирата) (ПГБ), полученные методом электроформования. Анализ спектров ЭПР показал, что волокна ПГБ имеют различные по степени организации межкристаллитные области. Добавление в полимерное волокно наночастиц диоксида кремния и титана приводит к замедлению процессов кристаллизации полимера и снижению энергии активации фазового перехода плавления поли-(3-гидроксibuтирата). При этом формируется волокно диаметром около 1 мкм с максимальными физико-механическими характеристиками. Наибольшее влияние на рост живых клеток на матриксах оказывает диаметр волокна, который определяет плотность упаковки нетканого материала и его пространственную морфологию (количество узлов зацеплений и переплетений). На основе нановолокон поли-(3-гидроксibuтирата) разработана конструкция искусственного биорезорбируемого имплантата ахиллова сухожилия крысы, которая обеспечивает условия эффективного формирования в тканевом дефекте прочного и морфологически оформленного регенерата связки.

Ключевые слова: диоксид кремния; диоксид титана; искусственные биорезорбируемые имплантаты; матриксы для тканевой инженерии; надмолекулярная структура; наночастицы; поли-(3-гидроксibuтират); ультратонкие волокна; электроформование.

The article presents research-based scaffolds of nanofibers of poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) fibers obtained by electrospinning. We used the following methods: EPR, DSC, SEM, physical and mechanical testing, the dynamics of growth of mesenchymal stem cells, implantation nonwoven in rats. EPR shown that PHB fibers are different in degree of organization intercrystalline area. Nanoparticles of silicon dioxide and titanium dioxide leads to slow crystallization process of the polymer and reduce the activation energy of the melting phase transition. This forms a fiber diameter of about 1 micron and maximum physical and mechanical properties. The greatest influence on the growth of living cells on scaffolds has a fiber diameter. This indicator measures the packing density of the nonwoven fabric and its spatial morphology (the number of links and the interlacing points). On the basis of nanofibers of poly (3-hydroxybutyrate) has been developed design of artificial bioresorbable implant rat Achilles tendon, which provides conditions for effective formation in the tissue defect lasting and morphologically issued regenerate ligament.

Key words: artificial bioresorbable implants; electrospinning; matrices for tissue engineering; poly-(3-hydroxybutyrate), nanoparticles; silicon dioxide; supramolecular structure; titanium dioxide; ultra-thin fibers.

Дата поступления 03.10.19

В настоящее время одним из эффективных методов формирования нетканых нановолокнистых матриц и элементов искусственных имплантатов на основе биополимеров для использования в тканевой инженерии и травматологии является электростатическое формирование полимерного раствора (ЭФВ) ^{1–3}. Этот метод позволяет получать волокнистые нетканые материалы с большой удельной площадью поверхности, что создает условия для свободной миграции и пролиферации клеток в трехмерном пространстве матрикса, а, соответственно, и высокий уровень интеграционной способности материала в живых тканях организма ⁴.

Среди биополимеров медицинского применения лидируют полиоксикапроаты (ПОА), из которых наиболее интенсивно исследуемым полимером является поли(3-гидроксибутират) (ПГБ) ^{5, 6}. Этот биополимер, получаемый биотехнологическим путем, обладает такими перспективными свойствами, как высокий уровень биосовместимости ^{7–9} и способность к биоразложению в живых тканях без образования токсических продуктов ^{10–12}. В связи с этим, ПГБ широко исследуется в настоящее время и используется для разработки целого ряда изделий медицинского назначения для хирургии, стоматологии, кардиохирургии, ортопедии и других областей ^{13, 14}.

На физико-механические, диффузионные свойства и кинетику окислительной, фотоокислительной и биорезорбции в организме волокнистых матриц оказывает влияние величина среднего диаметра моноволокна и его молекулярная и надмолекулярная структура ⁷. Диаметр получаемых методом ЭФВ волокон зависит от таких параметров, как концентрация вещества в исходном растворе, скорость испарения растворителя, напряжение, расстояние от капилляра до формирующегося слоя, электропроводность, вязкость, температура и др. ⁴. Поэтому получение на выходе волокон определенной морфологии является одной из основных проблем, актуальной и на сегодняшний день.

Однако в случае ПГБ изменение технологических параметров электроформования (электропроводность, производительность, вязкость формовочного раствора) практически не влияет на диаметр ультратонких волокон ^{15, 16}, следовательно, практически неизменными останутся структура и свойства нетканого материала на основе ПГБ.

Известно, что введение наноразмерных добавок различной природы в кристаллизующиеся полимеры приводит к существенному изменению морфологии кристаллической фазы и, соот-

ветственно, получению изделий с заданными геометрическими параметрами и комплексом эксплуатационных характеристик ^{15, 17–19}.

Таким образом, целью настоящей работы являлось изучение влияния наноразмерных частиц диоксида титана и кремния на структуру и свойства ультратонких волокон ПГБ.

Материалы и методы исследования

В работе использовали поли(3-гидроксибутират) (ПГБ) с молекулярной массой 300 и 460 кДа фирмы BIOMER (Германия) в виде порошка, полученного методом микробиологического синтеза, хлороформ и процессинговые добавки для увеличения электропроводности формовочного раствора: муравьиная кислота и тетрабутиламмониййодид (производства России). Все реактивы класса химической чистоты «ХЧ». В качестве модифицирующих добавок взяли: диоксид титана двух модификаций (η -TiO₂) со средним размером частиц 60 нм и удельной поверхностью 100 м²/г и (TiO₂ – анатаз) со средним размером частиц 28 нм и удельной поверхностью 171 м²/г, которые были получены на кафедре физики и химии твердого тела МИТХТ ²⁰ и нанокристаллический кремний состава nc-Si/защитная оболочка (SiO₂) со средним диаметром частиц 5–7 нм (диаметр ядра кремния 1.5–3.5 нм) и удельной поверхностью 260–300 м²/г ^{17–19}. Наноразмерные модификации диоксида титана со структурой анатаза и η -TiO₂ синтезированы сульфатным способом из двух исходных реагентов (TiO)SO₄·xH²SO₄·yH₂O (I) и (TiO)SO₄·2H₂O (II) ²⁰. Отличительной чертой η -TiO₂ является то, что его структура производна от структуры анатаза с удвоением параметра элементарной ячейки ^{15, 21}.

ЭФВ нановолокон на основе ПГБ осуществляли с помощью лабораторной капиллярной установки ^{2, 4}. Формование проводили при динамической вязкости раствора 9 Пз (0.9 Па·с), удельной объемной электропроводности $\sim 10^{-3}$ (Ом·м)⁻¹, объемном расходе формовочного раствора (10⁻¹²)·10⁻⁵ г/сек, напряжении электрического поля 10–11 кВ, расстоянии между электродами 18 см, диаметр капилляра 0.1 мм.

Распределение волокон ПГБ по диаметрам исследовано методами световой и электронной микроскопии с помощью оптического микроскопа МБИ-6 и сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM-1000. Теплофизические характеристики волокон на основе ПГБ исследованы с помощью дифференциального сканирующего калориметра Perkin Elmer

Puris 6 DSC (США). Прочность волокнистых материалов из ПГБ изучена на разрывной машине РМ-3-1 по ТУ 25.061065-72 на образцах размером 4×1 см, вырезанных из нетканого волокнистого материала, формовавшегося в течение 1.5 ч, по формуле $L = \left(F \cdot \frac{l_0}{m} \right) \cdot 100$, где F — разрывное усилие, Н; l_0 — начальная длина образца между зажимов, м; m — масса образца между зажимов, г.

Молекулярную подвижность изучали микронзондовым методом ЭПР. В качестве зонда использовали стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО). Радикал вводили в волокнистый материал из паров при температуре 250 °С до концентрации, не превышающей 10^{-3} моль/л. Регистрацию спектров ЭПР проводили в отсутствие насыщения, что проверяли по зависимости интенсивности сигнала от мощности микроволнового поля. Значения времени корреляции вращения зонда (τ) оценивали из спектров ЭПР. Время корреляции определяли по формуле²⁶: $\tau = \Delta H^+ (\sqrt{I^+ / I} - 1) 6.65 \cdot 10^{-10}$, где ΔH^+ — ширина компоненты спектра, расположенной в слабом поле, I^+ / I — интенсивности компонент в слабом и сильном поле, соответственно. Ошибка в определении τ составляла $\pm 5\%$.

Для оценки биосовместимости полимерных матриц использовали метод культивирования клеток на поверхности матриц. Были использованы мезенхимальные стволовые клетки (МСК) из жировой ткани человека (Биолот, Россия). Клетки культивировались в среде DMEM (Dubecco's Modified Eagle Medium, Invitrogen, США) с повышенным содержанием глюкозы (4.5 г/л), содержащей 10% эмбриональной телячьей сыворотки (ЭТС), 100 МЕ/мл пенициллина и 100 мкг/мл стрептомицина (Invitrogen, США). Клетки инкубировались при 37 °С в атмосфере, содержащей 5% CO₂, среда менялась каждые три дня. Фибробласты снимали с подложки раствором трипсина-версена (0.05% трипсин и 0.02% версен в фосфатно-солевом буфере (ФСБ)) (Serva, Germany) и подсчитывали с помощью камеры Горяева. По восемь образцов каждого матрикса размером 5×5 мм помещали в лунки 96-луночного планшета и клеточную суспензию наносили сверху на каждый образец из расчета 5000 клеток на матрикс. Планшеты инкубировали 1, 3, 4, 8 суток. Выживаемость и пролиферацию клеток контролировали с помощью теста, основанного на реакции преобразования нерастворимой соли тетразолиума в растворимую

мую окрашенную соль формазана, осуществляемой активными митохондриальными ферментами клеток (XTT Cell Proliferation Kit, Biological Industries, Израиль). Измерения проводили на планшетном спектрофотометре Zenyth 3100 Microplate Multimode Detector (Anthos Labtec Instruments GmbH, Австрия) при длине волны 450 нм против 620 нм. Количество живых клеток определяли по стандартной калибровочной прямой для теста ХТТ⁷.

Исследование регенерационного потенциала разрабатываемых сухожильных имплантатов проводили на модели тотального дефекта ахиллова сухожилия 1 у лабораторных крыс породы Wistar, который создавали иссечением ахиллова сухожилия от икроножной мышцы 2 и от пяточного бугра 3 (рис. 1).



Рис. 1. Экспериментальный дефект ахиллова сухожилия у крыс: 1 — тотальный дефект ахиллова сухожилия; 2 — икроножная мышца; 3 — пяточный бугор.

В исследование включено 10 животных, у каждого из которых дефект правого ахиллова сухожилия замещали имплантатом, а левого — хирургическими нитями (контроль).

Для приготовления формовочного раствора с оптимальными технологическими параметрами: электропроводности, вязкости, молекулярной массы полимера, концентрации полимера нами был ранее проведен цикл научно-исследовательских работ, результаты которых опубликованы в статьях^{22–24}.

Результаты и их обсуждение

Было установлено, что процесс ЭФВ стабильно протекает в области концентраций ПГБ в формовочном растворе от 4 до 9 % мас. при средней вязкости от 2 до 18 Пз. (0.2–1.8 Па·с)^{15, 22}; оптимальная молекулярная масса ПГБ составляла 460 кДа; электропроводность формовочного раствора колебалась в области 10^{-3} (Ом·м)¹.

На рис. 2. показано влияние концентрации ПГБ в формовочном растворе на средний диаметр волокна. Диаметр волокна вычисляли по микрофотографиям с использованием метода сканирующей электронной микроскопии (вставка на рис. 2). Видно, что с ростом концентрации ПГБ (а соответственно, вязкости раствора), диаметр волокна почти линейно растет.

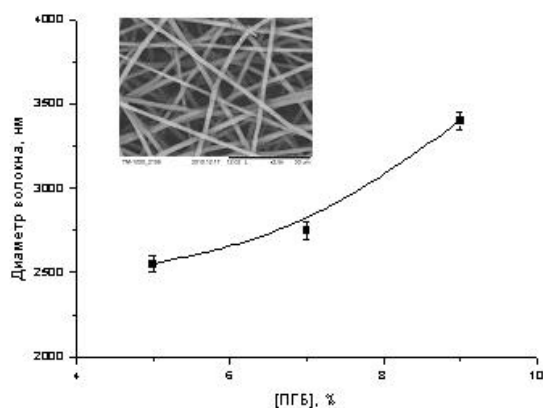


Рис. 2. Зависимость среднего диаметра волокна от концентрации ПГБ в растворе. На вставке изображение волокнистого материала, полученного методом СЭМ.

Было установлено, что молекулярная масса ПГБ и производительность процесса электроформования практически не оказывают влияние на величину среднего диаметра волокна. Установлено, что наиболее высокими механическими характеристиками обладают нетканые волокнистые материалы на основе ПГБ с молекулярной массой 460 кДа^{15, 22–24}. Данный эффект связан, по всей видимости, с кинетикой кристаллизации ПГБ в процессе формирования моноволокна (соотношение аморфной и кристаллической фазы, наличие плотных и более разрыхленных участков в аморфной области). По данным ДСК, степень кристалличности исходного ПГБ (порошок) составляла 69%, а волокнистого материала из 7% раствора — 73%.

Отметим, что в случае биомедицинского применения волоконных материалов, например, при создании пористых матриц для клеточной инженерии или искусственных биорезорбируемых протезов различных связей, возможность регулирования диаметра волокна от микронного до наноразмерного уровня приводит к различной динамике роста и развития клеток и, как следствие, регулированию процесса резорбции полимерного материала¹⁴. Возможность регулировать геометрию ультратонкого волокна путем изменения физико-химических характеристик раствора описывается в ряде недавних публикаций²⁵. В нашем

случае при работе с раствором ПГБ мы выбрали 7%-ный формовочный раствор ПГБ в хлороформе как базовый вариант, что, прежде всего, связано с хорошей воспроизводимостью физико-химических характеристик и геометрии волокон, полученных из этого раствора, поэтому последующие исследования были проведены на их основе, а также на основании проведенных экспериментов по определению физико-механических характеристик и среднего диаметра волокон. На основании полученных экспериментальных данных мы выбрали для дальнейших исследований ПГБ с молекулярной массой 460 кДа, напряжение на электроде 10–11 кВ.

В ходе дальнейшей работы мы исследовали влияние диаметра волокна на скорость роста модельных мезенхимальных стволовых клеток (МСК) на поверхности формируемых нетканых волокнистых материалов. Данные представлены на рис. 3.

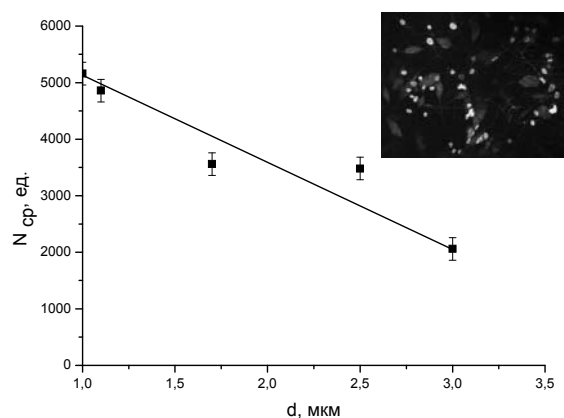


Рис. 3. Зависимость усредненного за 8 суток количества клеток МСК от среднего диаметра волокон ПГБ, культивированных на волокнистых нетканых матриксах. На вставке изображение поверхности нетканого волокнистого материала с колониями МСК (светлые пятна на снимке).

На рис. 3 видно, что с ростом диаметра волокон среднее количество клеток уменьшается. Наивысшее значение показателя регистрируется при диаметрах волокон около 1 мкм. На основе таких волокон формируется нетканый материал с максимальной плотностью упаковки волокон. При этом формируется наиболее переплетенная пространственная структура матрикса с огромным количеством узлов зацеплений и переплетений волокон. Как видно из вставки на рис. 3, клеточные колонии располагаются преимущественно на узлах зацеплений и переплетений волокон. Таким образом, формируется нетканый волокнистый матрикс с оптимальной морфологией для использования в клеточной инженерии.

В процессе электроформования раствор полимера подвергается действию гидростатического и электростатического полей, которые вытягивают каплю раствора на капилляре в волокно^{2, 4}. При этом ориентация волокна сопровождается уплотнением структуры, которое приводит к вытеснению растворителя из объема полимера и фазовому переходу формовочного раствора в волокно с одновременным образованием кристаллической структуры, ориентированной вдоль направления растягивающей силы.

Наличие различных по плотности участков в межкристаллитных (аморфных) областях волокна нами было обнаружено методом ЭПР. Спектры ЭПР матриц, сформированных на основе ультратонких волокон ПГБ, представляют суперпозицию двух индивидуальных спектров, принадлежащих радикалам с различными временами корреляции, которые характеризует молекулярную подвижность в менее плотных и в более плотных аморфных областях полимера. Наличие, по крайней мере, двух времен корреляции радикала в аморфной области волокнистых матриц ПГБ свидетельствует о гетерогенном строении межкристаллических областей полимера и согласуется с современной двухфазной моделью аморфного состояния кристаллизующихся полимеров, применяемой к частично кристаллизующимся полиэфирам, таким как ПГБ, полилактид, полиэтилентерефталат и др.²⁶. Способность ПГБ к кристаллизации в поле действия растягивающих напряжений (так называемая «ориентационная кристаллизация») является определяющей в формировании надмолекулярной структуры. Важным следствием ориентационной кристаллизации является конформационное превращение макромолекул, приводящее к изменению свободной энергии и, соответственно, изменению условий фазового перехода, то есть равновесной температуры кристаллизации²⁷. При этом возможно образование компактной укладки макромолекулярных цепей ПГБ при формировании моноволокна с малыми диаметрами (менее 1 мкм), которые оптимальны при создании матриц для клеточной инженерии.

При сравнении рис. 2 и рис. 3 видно, что изменение технологических параметров ЭФВ не позволяет нам получить волокна с диаметрами около 1 мкм. Поэтому требуется введение структурных модификаторов в полимерный раствор. Для формирования однородной мелкокристаллической структуры в кристаллизующиеся полимеры вводят малые концентрации наноразмерных твердых дисперсных частиц с

полярными группами на поверхности. Наиболее распространенными частицами для модификации надмолекулярной структуры полимеров являются диоксиды титана (титановые белила) и кремния (кремнезем или белая сажа).

В дальнейшей работе мы изучали влияние малой концентрации наноразмерных частиц различной химической природы (диоксид титана в двух модификациях и диоксид кремния) на параметры надмолекулярной структуры волокон ПГБ. Для исследования кристаллической структуры был использован метод ДСК. Для исследования структуры аморфной фазы в волокнах нами был использован метод микронзондовой ЭПР спектроскопии, позволяющей оценить не только динамические характеристики движения сегментов, но и различия в плотностях аморфной фазы, рассматриваемой как комбинацию более и менее упорядоченных областей.

Наноразмерные частицы вводили в раствор полимера в количестве 0.1% (в пересчете на твердый полимер) с использованием ультразвуковой ванны и микроволнового излучения непосредственно перед ЭФВ. Введение малых концентраций наночастиц, как мы предполагали, повлияет на кинетику кристаллизации ПГБ и тем самым изменит надмолекулярную структуру получаемых ультратонких волокон. При этом должны измениться как диаметр волокна, так и его стойкость к факторам внешней среды.

Как видно из табл. 1, введение в формовочный раствор наноразмерных частиц диоксидов кремния и титана привело к уменьшению среднего диаметра волокна по сравнению с исходным значением в 2–3 раза. При этом показатели физико-механических свойств выросли в 1.5–3 раза. Наименьший диаметр и наивысшие физико-механические показатели наблюдались у волокнистых материалов, модифицированных наночастицами диоксида кремния.

Таблица 1
Зависимость среднего диаметра и механических характеристик волокон ПГБ, содержащих наночастицы кремния и диоксида титана

Образец	d_{cp}	L_p	ϵ_p
Волокно ПГБ	2750	586	19
Волокно ПГБ с TiO_2 (анатаз)	1100	1500	80
Волокно ПГБ с $\eta-TiO_2$	1400	1000	32
Волокно ПГБ с nc-Si	850	1795	31

d_{cp} – средний диаметр, нм; L_p – разрывная длина, м; ϵ_p – относительное удлинение, %;

Если сравнивать между собой параметры волокон, содержащих две различные модификации наночастиц диоксида титана, то наименьший диаметр и более высокие физико-механические свойства имеют волокна, содержащие частицы диоксида титана в форме анатаза. Это, несомненно, связано с их более высокой удельной поверхностью (меньшим размером частиц) по сравнению с η -TiO₂.

Таким образом, при введении малых количеств наноразмерных частиц диоксидов кремния и титана, нам удалось получить волокна ПГБ необходимого диаметра (около 1 мкм), которые можно успешно использовать для изготовления нетканых волокнистых матриксов для клеточной инженерии.

При исследовании волокнистых материалов методом дифференциальной сканирующей калориметрией (табл. 2) оказалось, что температура плавления ПГБ в присутствии наночастиц практически не изменяется, а температура кристаллизации в модифицированных волокнах падает на 5–7 °С. При этом степень кристалличности полимера практически не меняется. Более высокие значения температуры начала термодеструкции волокон с наночастицами по сравнению с исходными волокнами указывают на наличие адгезионного взаимодействия полярных групп ПГБ с поверхностью частиц диоксидов кремния и титана с образованием водородных связей.

Таблица 2

Теплофизические характеристики волокон ПГБ, содержащих наночастицы, и температуры начала термодеструкции и термоокислительной деструкции

Образец	$T_{пл}$	$T_{кр}, ^\circ\text{C}$	$\chi, \%$	$E_{пл}$	$T'_{нач}$
Волокно ПГБ	177	74	73	0.75	231
Волокно ПГБ с TiO ₂ (анатаз)	178	68	72	0.55	243
Волокно ПГБ с η -TiO ₂	177	69	72	0.65	239
Волокно ПГБ с nc-Si	179	67	71	0.6	240

$T_{пл}$ — температура плавления, °С; $T_{кр}$ — температура кристаллизации, °С; χ — степень кристалличности (ДСК), %; $E_{пл}$ — энергия активации плавления, МДж/К; $T'_{нач}$ — температура начала термодеструкции, °С.

Сопоставляя данные физико-механических и калориметрических испытаний, можно констатировать, что добавление в полимерное волокно наночастиц, обладающих высокой удельной поверхностью и химической активностью^{21, 46}, приводит к замедлению процессов кристаллизации полимера-матрицы и к снижению энергии активации фазового перехода плавления кри-

сталлической фазы ПГБ. Объяснение этому явлению может быть следующее. Исследуемые наночастицы имеют большую удельную поверхность, на которой располагаются атомы кислорода, являющиеся активными центрами химического взаимодействия с различными органическими молекулами^{20, 28–30}, в том числе полимерами, в структуре которых имеются полярные группы, в нашем случае — ПГБ, содержащий карбонильные и гидроксильные группы³¹. В результате адсорбционного взаимодействия макромолекул ПГБ с наночастицами в процессе формирования структуры волокна происходит существенное замедление процесса кристаллизации. В процессе электроформования замедление кристаллизации тем сильнее, чем ниже концентрация растворителя и выше кратность вытяжки полимерных цепей в волокне, которая приводит одновременно к уплотнению структуры аморфной фазы. С ростом степени ориентации тормозятся процессы релаксации (дезориентации) макромолекул ПГБ, и в отвержденном волокне фиксируется неравновесная структура с вытянутыми проходными цепями в межкристаллитных областях (аморфная фаза). Такая структура характеризуется высокими физико-механическими характеристиками, что мы и наблюдаем (табл. 1).

Такие показатели дисперсных частиц, как степень дисперсности, химическая природа и величина удельной поверхности оказывают влияние на формирование надмолекулярной структуры волокна. Именно различиями в этих структурно-химических показателях можно объяснить разницу в теплофизических, физико-механических параметрах, стойкости к термо- и фотоокислительной деструкции модифицированных волокнистых материалов на основе ПГБ, подробно описанные в нашей работе³². Было показано, что модифицированные волокна обладают большей стойкостью к термодеструкции и термоокислительной и фотоокислительной деструкции.

Как видно по результатам культивации МСК на поверхности полимерных матриксов с помощью теста ХТТ (табл. 3), рост клеток на образцах нетканых материалов с модифицирующими наноразмерными добавками максимален уже на 3 сутки по сравнению с волокнистыми материалами без добавок.

Наибольшую биосовместимость, которая была оценена по интенсивности роста клеток, продемонстрировали матриксы, приготовленные с добавлением наноразмерного кремния. Именно эти матриксы обладают наименьшим диаметром нитей и, соответственно, более высокими физико-химическими характеристиками.

Таблица 3

**Данные по динамике роста мезенхимальных
стволовых клеток (МСК) для различных
образцов на основе ПГБ**

Образец	Количество клеток в мл, 10^3	
	24 ч	72 ч
ПГБ волокна	40	148
ПГБ волокна TiO_2 (анатаз)	30	175
ПГБ волокна с $\eta\text{-TiO}_2$	65	235
ПГБ волокна с nc-Si	75	245

Следовательно, матриксы, полученные методом электроформования формовочных растворов ПГБ, модифицированных наночастицами кремния и диоксида титана, могут быть рекомендованы для выращивания МСК с перспективой применения их в тканевой инженерии и травматологии (искусственные биорезорбируемые имплантаты связок) ^{33, 34}.

На основе полученных нетканых материалов с требующимся диаметром волокна и морфологией были изготовлены искусственные имплантаты соединительных тканей и проведены биологические испытания для установления факта ожидаемой высокой биорезорбции и ускоренного образования регенерата собственных соединительных тканей организма. Конструкция имплантата описана в нашем патенте ³⁵.

Установленный в ране биополимерный имплантат демонстрировал высокую степень гидрофильности, быстро и равномерно пропитываясь кровью. В послеоперационном периоде активность животных ничем не ограничивалась, и они демонстрировали функциональную адекватность пластического замещения сухожилия, активно и полноценно пользуясь оперированными конечностями. Через 5 недель эксперимента животные выводились из опыта.

Работа выполнена при финансовой поддержке РЭУ им. Г.В. Плеханова.

Литература

1. Greiner A., Wendorff J.H. Functional Self-Assembled Nanofibers by Electro-spinning // *Adv. Polym. Sci.*— 2008.— №219.— Pp.107-171.
2. Filatov Y., Budyka A., Kirichenko V. Electro-spinning of Micro- and Nanofibers: Fundamentals in Separation and Filtration Processes.— New York: Begell House Inc, 2007.— 404 p.
3. Kulkarni A., Bambole V.A., Mahanwar P.A. Electrospinning of polymers, their modeling and applications // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*.— 2010.— V.49, №5.— Pp.427-441.
4. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс).— М.: Нефть и Газ, 1997.— 298 с.
5. Ludwig E.M., Leonard M., Marroqui S., Wheeler T.R., Findlay K., Downie J.A., Poole P.S. Role of Polyhydroxybutyrate and Glycogen as Carbon Storage Compounds in Pea and Bean Bacteroids

References

1. Greiner A., Wendorff J.H. [Functional Self-Assembled Nanofibers by Electro-spinning]. *Adv. Polym. Sci.*, 2008, no.219, pp.107-171.
2. Filatov Y., Budyka A., Kirichenko V. [Electro-spinning of Micro- and Nanofibers: Fundamentals in Separation and Filtration Processes]. New York: Begell House Inc, 2007. 404 p.
3. Kulkarni A., Bambole V.A., Mahanwar P.A. [Electrospinning of polymers, their modeling and applications]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2010, vol.49, no.5, pp.427-441.
4. Filatov Yu.N. *Elektroformovanie voloknistykh materialov (EFV-protsess)* [Electroforming of fibrous materials (EPI process)]. Moscow: Neft' i Gaz Publ., 1997, 298 p.
5. Ludwig E.M., Leonard M., Marroqui S., Wheeler T.R., Findlay K., Downie J.A., Poole P.S. [Role of Polyhydroxybutyrate and Glycogen as Carbon

В опытных наблюдениях, в отличие от контроля, к 5-й неделе эксперимента образовался прочный соединительно-тканый регенерат 7, надежно зафиксировавший икроножную мышцу 2 к пяточному бугру 3 до потери натяжения опорных нитей 4 с полноценным функционально-анатомическим замещением утраченного ахиллова сухожилия. Без применения нановолоконного компонента регенерация живой ткани не осуществлялась (рис. 4).

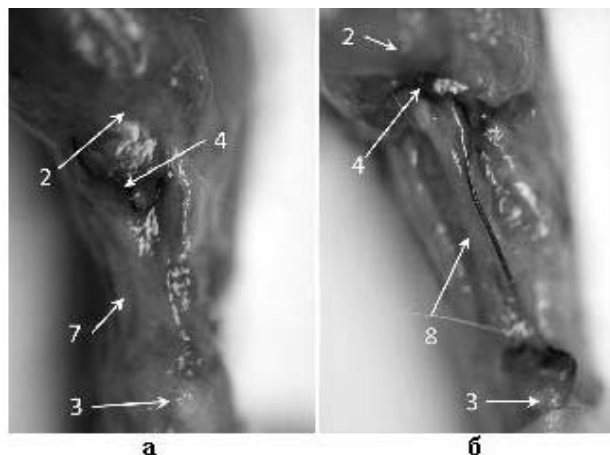


Рис. 4. Регенераты ахилловых сухожилий через 5 недель после операции: а — опыт; б — контроль: 2 — икроножная мышца; 3 — пяточный бугор; 4 — полиамидные нити с прорезавшимися узловыми швами; 7 — морфофункционально адекватный регенерат в опытных наблюдениях; 8 — атрофичный регенерат в контроле.

Таким образом, нетканый волокнистый материал на основе модифицированного ПГБ показал себя как эффективный кондуктор регенерации соединительной ткани (в данном случае — ахиллова сухожилия).

// Molecular Plant-Microbe Interactions (MPMI).— 2005.— V.18, №1.— Pp.67-74.

6. Bonartsev A.P., Iordanskii A.L., Bonartseva G.A. and Zaikov G.E. Biodegradation and Medical Application of Microbial Poly (3-Hydroxybutyrate) // Journal of the Balkan tribological association.— 2008.— V.14, №3.— Pp.359-395.
7. Жаркова И.И., Староверова О.В., Воинова В.В., Андреева Н.В., Шушкевич А.М., Склянчук Е.Д., Кузьмичева Г.М., Беспалова А.Е., Акулина Е.А., Шайтан К.В., Ольхов А.А. Биосовместимость матриц для тканевой инженерии из поли-3-оксибутирата и его композитов, полученных методом электроформования // Биомедицинская химия.— 2014.— Т.60, вып.5.— С.553-560.
8. Ol'khov A.A., Pankova Yu.N., Kosenko R.Yu., Gol'dshtrakh M.A., Markin V.S., Iordanskii A.L. Controlled-Release Matrixes for Drugs Based on Polyamide-Polyhydroxybutyrate Compositions // Pharmaceutical Chemistry Journal.— 2018.— V.52, №1.— Pp.77-83.
9. Ольхов А.А., Иорданский А.Л., Власов С.В., Косенко Р.Ю., Симонова Ю.С., Заиков Г.Е. Матрицы контролируемого высвобождения фурацилина на основе пленок полигидроксibuтирата, модифицированного шунгитом. // Энциклопедия инженера-химика.— 2012.— №7.— С.17-21.
10. Бонарцев А.П., Иорданский А.Л., Бонарцева Г.А., Босхомджиев А.П., Заиков Г.Е. Биодegradация, биосовместимость и биомедицинское применение поли(3-оксибутирата) // Пластические массы.— 2010.— №3.— С.6-23.
11. Жаркова И.И., Бонарцев А.П., Босхомджиев А.П., Ефремов Ю.М., Багров Д.В., Махина Т.К., Мышкина В.Л., Иванов Е.А., Воинова В.В., Яковлев С.Г., Зернов А.Л., Филатова Е.В., Андреева Н.В., Бонарцева Г.А., Шайтан К.В. Влияние модификации поли-3-оксибутирата полиэтиленгликолем на жизнеспособность клеток, культивируемых на полимерных пленках // Биомедицинская химия.— 2012.— Т.58, №5.— С.579-591.
12. Mergaert J., Webb A., Anderson C., Wouters A., Swings J. Microbial degradation of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in soils // Appl. Environ. Microbiol.— 1993.— V.59, №10.— С.3233-3238.
13. Loh X.J., Goh S.H., Li J. Hydrolytic degradation and protein release studies of thermogelling polyurethane copolymers consisting of poly[(R)-3-hydroxybutyrate], poly(ethylene glycol), and poly(propylene glycol) // Biomaterials.— 2007.— V.28, №28.— Pp.4113-4123.
14. Староверова О.В., Шушкевич А.М., Кузьмичева Г.М., Ольхов А.А., Воинова В.В., Ольхов А.А., Жаркова И.И., Шайтан К.В., Склянчук Е.Д., Гурьев В.В. Волокнистые матрицы для ткане-инженерных конструкций из поли-3-гидроксibuтирата и его композитов // Технологии живых систем.— 2013.— Т.10, №8.— С.74-79.
15. Староверова О.В., Ольхов А.А., Кузьмичева Г.М., Доморошина Е.Н., Власов С.В., Филатов Ю.Н. Ультратонкие волокна на основе биополимера полигидроксibuтирата (ПГБ), модифицированные наноразмерными модификациями диоксида титана // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова.— 2011.— Т.6, №6.— С.120-127.
- Stor-age Compounds in Pea and Bean Bacteroids]. *Molecular Plant-Microbe Interactions (MPMI)*, 2005, vol.18, no.1, pp.67-74.
6. Bonartsev A.P., Iordanskii A.L., Bonartseva G.A. and Zaikov G.E. [Biodegradation and Medical Application of Microbial Poly (3-Hydroxybutyrate)]. *Journal of the Balkan tribological association*, 2008, vol.14, no.3, pp.359-395.
7. Zharkova I.I., Staroverova O.V., Voinova V.V., Andreeva N.V., Shushkevich A.M., Sklyanchuk E.D., Kuz'micheva G.M., Bespalova A.E., Akulina E.A., Shaitan K.V., Ol'khov A.A. *Biosovmestimost' matriksov dlia tkanevoi inzhenerii iz poli-3-oksibutirata i ego kompozitov, poluchennykh metodom elektroformovaniya* [Biocompatibility of electro-spun poly (3-hydroxybutyrate) and its composites scaffolds for tissue engineering]. *Biomeditsinskaia khimiya* [Biomedical Chemistry], 2014, vol.60, no.5, pp.553-560.
8. Ol'khov A.A., Pankova Yu.N., Kosenko R.Yu., Gol'dshtrakh M.A., Markin V.S., Iordanskii A.L. [Controlled-Release Matrixes for Drugs Based on Polyamide-Polyhydroxybutyrate Compositions]. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2018, vol.52, no.1, pp.77-83.
9. Ol'khov A.A., Iordanskii A.L., Vlasov S.V., Kosenko R.Yu., Simonova Yu.S., Zaikov G.E. *Matritsy kontroliruemogo vysvobozhdeniya furatsilina na osnove plenok poligidroksibutirata, modifitsirovannogo shungitom*. [Matrices for the controlled release of furatsilin based on films of poly-hydroxybutyrate modified with schungite]. *Entsiklopediya inzhenera-khimiika* [Encyclopedia of Chemical Engineer], 2012, no.7, pp.17-21.
10. Bonartsev A.P., Iordanskii A.L., Bonartseva G.A., Boskhomdzhiiev A.P., Zaikov G.E. *Biodegradatsiya, biosovmestimost' i biomeditsinskoe primeneniye poli(3-oksibutirata)* [Biodegradation, biocompatibility and biomedical use of poly (3-hydroxybutyrate)]. *Plasticheskie massy* [Plastics], 2010, no.3. pp.6-23.
11. Bonartsev A.P., Boskhomdzhiiev A.P., Efremov Yu.M., Bagrov D.V., Makhina T.K., Myshkina V.L., Ivanov E.A., Voinova V.V., Yakovlev S.G., Zernov A.L., Filatova E.V., Andreeva N.V., Bonartseva G.A., Shajtan K.V. *Vliyanie modifikatsii poli-3-oksibutirata polietilenglikolem na zhiznesposobnost' kletok, kul'tiviruemyykh na polimernyykh plenkakh* [The effect of the modification of poly-3-hydroxybutyrate with polyethylene glycol on the viability of cells cultured on polymer films]. *Biomeditsinskaia khimiya* [Biomedical Chemistry], 2012, vol.58. no.5. pp.579-591.
12. Mergaert J., Webb A., Anderson C., Wouters A., Swings J. [Microbial degradation of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in soils]. *Appl. Environ. Microbiol.* 1993, vol.59, pp.3233-3238.
13. Loh X.J., Goh S.H., Li J. [Hydrolytic degradation and protein release studies of thermogelling polyurethane copolymers consisting of poly[(R)-3-hydroxybutyrate], poly (ethylene glycol), and poly (propylene glycol). *Biomaterials*, 2007, vol.28, no.28, pp.4113-4123.
14. Staroverova O.V., Shushkevich A.M., Kuz'micheva G.M., Ol'khov A.A., Voinova V.V., Ol'khov A.A., Zharkova I.I., Shajtan K.V., Sklyanchuk E.D., Gur'ev V.V. *Volknistyye matriksy dlia tkane-inzhenernykh konstruksiy iz poli-3-gidroksibutirata i ego kompozitsiy*

16. Ol'khov A.A., Staroverova O.V., Kuzmicheva G.M., Domoroshina E.N., Filatov Yu.N., Filatov I.Yu., Vlasov S.V., Iordanskii A.L., Shibryaeva L.S., Tertishnaya Yu.V., Bonartseva G.A., Bonartsev A.P., Zaikov G.E. Nanostructured polymers and nanochemistry: research progress.— Torun: IMPIB, Institute for Engineering of Polymer Materials and Dyes, 2012.— Pp.25-36.
17. Патент РФ №2411613. Способ получения нанокристаллического кремния, обладающего яркой устойчивой фото-люминесценцией /Ищенко А.А., Дорофеев С.Г., Кононов Н.Н., Ольхов А.А. // Б.И.— 2011.— №4.
18. Патент РФ №2491227. Способ получения биодegradуемых частиц нанокремния для *in vivo* применения / Ищенко А.А., Баграташвили В.Н., Кононов Н.Н., Дорофеев С.Г., Ольхов А.А. // Б.И.— 2013.— №24.
19. Ольхов А.А., Румянцев Б.М., Гольдштрах М.А., Стороженко П.А., Ищенко А.А., Заиков Г.Е. Полимерные композиционные материалы на основе полиэтилена и нанокристаллического кремния // Все материалы. Энциклопедический справочник.— 2014.— №1.— С.13-27.
20. Лучинский Г.П. Химия титана.— М.: Химия, 1971.— 472 с.
21. Кузьмичева Г.М., Савинкина Е.В., Оболенская Л.Н., Белогорохова Л.И., Маврин Б.Н., Чернобровкин М.Г., Белогорохов А.И. Получение, характеристика и свойства наноразмерных модификаций диоксида титана со структурами анатаза и η -TiO₂ // Кристаллография.— 2010.— Т.55, №5.— С.919-924.
22. Ольхов А. А., Староверова О. В., Филатов Ю. Н., Кузьмичева Г. М., Иорданский А. Л., Заиков Г. Е. Исследования структуры и свойств ряда нановолокнистых биоматериалов на основе поли(3-гидроксibuтирата) // Энциклопедия инженера-химика.— 2013.— №7.— С.32-38.
23. Ol'khov A.A., Staroverova O.V., Iordanskii A.L., Zaikov G.E. Morphology of electrospun nanofibres of polyhydroxybutyrate // AIP Conf. Proc.— 2014.— V.1599.— Pp.558-561.
24. Ольхов А.А., Карпова С.Г., Иорданский А.Л., Староверова О.В., Роговина С.З., Берлин А.А. Влияние прокатки на структуру волокнистых материалов на основе поли(3-гидроксibuтирата), полученных электроформованием // Химические волокна.— 2014.— №5.— С.50-57.
25. Rutledge G.C., Fridrikh S.V. Formation of Fibers by Electrospinning //Advanced Drug Delivery Reviews.— 2007.— V.59, №14.— Pp.1384-1391.
26. Di Lorenzo M.L., Gazzano M., Righetti M.C. The role of the rigid amorphous fraction on cold crystallization of poly(3-hydroxybutyrate) // Macromolecules.— 2012.— V.45.— Pp.5684-5691.
27. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / под. ред. Малкина А.Я., Папкова С.П.— М.: Химия, 1980.— 280 с.
28. Ищенко А.А., Фетисов Г.В., Асланов Л.А. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля.— М.: Физматлит, 2011.— 648 с.
29. Рыбалтовский А.О., Баграташвили В.Н., Ищенко А.А., Минаев Н.В., Кононов Н.Н., Дорофеев С.Г., Крутикова А.А., Ольхов А.А. *tov* [Fibrous matrices for tissue-engineering structures made of poly-3-hydroxybutyrate and its composites]. *Tekhnologii zhivyykh system* [Living Systems Technologies], 2013, vol.10, no.8, pp.74-79.
15. Staroverova O.V., Ol'khov A.A., Kuz'micheva G.M., Domoroshina E.N., Vlasov S.V., Filatov Yu.N. *Ul'tratonkie volokna na osnove biopolimera poligid-roksibutirata (PGB), modifizirovannye nanorazmernymi modifikatsiyami dioksida titana* [Ultrathin fibers based on the biopolymer of polyhydroxybutyrate (PHB), modified with nanoscale modifications of titanium dioxide]. *Vestnik MITKhT im. M.V. Lomonosova* [Bulletin of the Moscow Institute of Fine Chemical Technology named M.V. Lomonosov], 2011, vol.6, no.6, pp.120-127.
16. Ol'khov A.A., Staroverova O.V., Kuzmicheva G.M., Domoroshina E.N., Filatov Yu.N., Filatov I.Yu., Vlasov S.V., Iordanskii A.L., Shibryaeva L.S., Tertishnaya Yu.V., Bonartseva G.A., Bonartsev A.P., Zaikov G.E. [Nanostructured polymers and nanochemistry: research progress]. Torun, Institute for Engineering of Polymer Materials and Dyes, 2012, pp.25-36.
17. Ischenko A.A., Dorofeev S.G., Kononov N.N., Ol'khov A.A. *Sposob polucheniya nanokristallicheskogo kremniya, obladajushchego yarkoj ustoychivoj fotolyuminestsentsiei* [A method of producing nanocrystalline silicon having bright stable photoluminescence]. Patent RF, no.2411613, 2011.
18. Ischenko A.A., Bagratashvili V.N., Kononov N.N., Dorofeev S.G., Ol'khov A.A. *Sposob polucheniya biodegradiruemykh chastits nanokremniya dlya in vivo primeneniya* [Method for producing biodegradable nanosilicon particles for *in vivo* use]. Patent RF, no.2491227, 2013.
19. Ol'khov A.A., Rumynceva B.M., Gol'dshtrakh M.A., Storozhenko P.A., Ischenko A.A., Zaikov G.E. *Polimernye kompozitsionnye materialy na osnove polietilena i nanokristallicheskogo kremniya* [Polymer composite materials based on polyethylene and nanocrystalline silicon]. *Vse materialy. Enciklopedicheskii spravochnik* [All materials. Encyclopedic Reference], 2014, no.1, pp.13-27.
20. Luchinskii G.P. *Khimiya titana* [Chemistry of titanium], Moscow, Khimiya Publ., 1971.— 472 p.
21. Kuz'micheva G.M., Savinkina E.V., Obolenskaya L.N., Belogorokhova L.I., Chernobrovkin M.G., Mavrin B.N., Belogorokhov A.I. [Synthesis, characterization, and properties of nanoscale titanium dioxide modifications with anatase and η -TiO₂ structures]. *Crytallography Reports*, 2010, vol.55, no.5, pp.866-871.
22. Ol'khov A. A., Staroverova O. V., Filatov Yu. N., Kuz'micheva G. M., Iordanskii A. L., Zaikov G. E. *Issledovaniya struktury i svoystvo ryada nanovoloknistykh biomaterialov na osnove poli(3-gidroksibutirata)* [Studies of the structure and properties of a number of nanofiber biomaterials based on poly (3-hydroxybutyrate)]. *Entsiklopediya Inzhenera-Khimika* [Encyclopedia of Chemical Engineer], 2013, no.7, pp.32-38.
23. Ol'khov A.A., Staroverova O.V., Iordanskii A.L., Zaikov G.E. [Morphology of electrospun nanofibres of polyhydroxybutyrate]. *AIP Conf. Proc.*, 2014, vol.1599, pp.558-561; doi: 10.1063/1.4876902.
24. Ol'khov A.A., Karpova S.G., Iordanskii A.L., Staroverova O.V., Rogovina S.Z., Berlin A.A. *Vliyanie prokatki na strukturu voloknistykh materialov na osnove poli(3-gidroksibutirata), poluchennykh elektroformovaniem* [The effect of rolling on the structure

Лазерно-индуцированные эффекты в спектрах комбинационного рассеяния нанокристаллического кремния // Российские нанотехнологии. — 2012. — Т.7, №7-8. — С.96-101.

30. Серхачева Н.С., Яшина Н.В., Прокопов Н.И., Гайнанова А.А., Кузьмичева Г.М., Доморошина Е.Н., Садовская Н.В., Прокудина Н.А., Гervальд А.Ю. Бактерицидные свойства наноразмерных оксидов цинка (II) и титана (IV) разной природы и нанокомпозитов с их участием на основе полистирола // Российские нанотехнологии. — 2016. — Т.11, №1-2. — С.91-100.
31. Iordanskii A.L., Olkhov A.A., Kamaev P.P., Wasserman A.M. Water transport phenomena in green and petrochemical polymers. Differences and similarities. // *Desalination*. — 1999. — №126. — Pp.139-145.
32. Ольхов А.А., Староверова О.В., Бонарцев А.П., Жаркова И.И., Скляничук Е.Д., Иорданский А.Л., Роговина С.З., Берлин А.А., Ищенко А.А. Структура и свойства ультратонких волокон поли-(3-гидроксипропиридата), модифицированных наночастицами кремния и диоксида титана // Все материалы. Энциклопедический справочник. — 2014. — №12. — С.2-13.
33. Патент РФ №2543377. Нановолокнистый полимерный материал /Ольхов А.А., Староверова О.В., Иорданский А.Л., Филатов Ю.Н., Ищенко А.А., Симонов-Емельянов И.Д. // Б.И. — 2015. — №6.
34. Ольхов А.А., Скляничук Е.Д., Аббасов Т.А., Акатов В.С., Фадеева И.С., Фадеев Р.С., Фесенко Н.И., Староверова О.В., Гумаргалиева К.З., Филатов Ю.Н., Иорданский А.Л., Гурьев В.В. Регенерационный потенциал нановолоконного сухожильного имплантата из полигидроксипропиридата // Технологии живых систем. — 2015. — Т.12, №2. — С.3-11.
35. Патент РФ №2561830. Способ повышения регенерационного потенциала имплантатов для восстановительной хирургии соединительной ткани / Скляничук Е.Д., Ольхов А.А., Акатов В.С., Гурьев В.В., Иорданский А.Л., Филатов Ю.Н., Аббасов Т.А., Фадеева И.С., Староверова О.В., Скляничук О.Г. // Б.И. — 2015. — №25.
25. Rutledge G.C., Fridrikh S.V. [Formation of Fibers by Electrospinning]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2007, vol.59, no.14, pp.1384-1391.
26. Di Lorenzo M.L., Gazzano M., Righetti M.C. [The role of the rigid amorphous fraction on cold crystallization of poly(3-hydroxybutyrate)]. *Macromolecules*, 2012, no.45, pp.5684-5691.
27. *Orientatsionnye yavleniya v rastvorakh i rasplavakh polimerov* [Orientational phenomena in solutions and polymer melts]. Ed. Malkin A.Ya., Papkov S.P. Moscow, Khimiya Publ., 1980, 280 p.
28. Ischenko A.A., Fetisov G.V., Aslanov L A. *Nanokremniy: svoystva, poluchenie, primeneniye, metody issledovaniya i kontrolya* [Nanosilicon: properties, preparation, application, research and control methods]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2011, 648 p.
29. Rybaltovskii A.O., Bagratashvili V.N., Minaev N.V., Ishchenko A.A., Krutikova A.A., Ol'khov A.A., Kononov N.N., Dorofeev S.G. [Laser-induced effects in raman spectra of nanocrystalline silicon]. *Nanotechnologies in Russia*, 2012, vol.7, no.7-8, pp.421-427.
30. Serkhacheva N.S., Prokopov N.I., Gaynanova A.A., Kuz'micheva G.M., Domoroshchina E.N., Gervald A.Y., Yashina N.V., Sadovskaya N.V., Prokudina N.A. [Bactericidal properties of nanoscale zinc(II) and titanium (IV) oxides of different nature and their nanocomposites with polystyrene]. *Nanotechnologies in Russia*, 2016, vol.11, no.1-2, pp.99-109.
31. Iordanskii A.L., Ol'khov A.A., Kamaev P.P., Wasserman A.M. [Water transport phenomena in green and petrochemical polymers. Differences and similarities]. *Desalination*, 1999, no.126, pp. 139-145.
32. Ol'khov A.A., Staroverova O.V., Bonarcev A.P., Zharkova I.I., Sklyanchuk E.D., Iordanskii A.L., Rogovina S.Z., Berlin A.A., Ischenko A.A. *Struktura i svoystva ul'tratonkikh volokon poli-(3-gidroksipropirata), modifitsirovannykh nanochastitsami kremniya i dioksida titana*. [Structure and properties of ultrafine poly-(3-hydroxybutyrate) fibers modified with silicon and titanium dioxide nanoparticles]. *Vse materialy. Entsiklopedicheskii spravochnik* [All materials. Encyclopedic Reference], 2014. no.12. pp.2-13.
33. Ol'khov A.A., Staroverova O.V., Iordanskii A.L., Filatov Yu.N., Ischenko A.A., Simonov-Emel'yanov I.D. *Nanovoloknistyi polimernyi material* [Nanofiber Polymer Material]. Patent RF, no.2543377, 2015.
34. Ol'khov A.A., Sklyanchuk E.D., Abbasov T.A., Akatov V.S., Fadeeva I.S., Fadeev R.S., Fesenko N.I., Staroverova O.V., Gumargalieva K.Z., Filatov Yu.N., Iordanskii A.L., Gur'ev V.V. *Regeneratsionnyy potencial nanovolokonnogo suhozhil'nogo implantata iz poligidroksipropirata* [Regenerative potential of a nanofiber tendon implant from polyhydroxybutyrate]. *Tekhnologii zhivyykh sistem*, 2015, vol.1, no.2, pp.3-11.
35. Sklyanchuk E.D., Ol'khov A.A., Akatov V.S., Gur'ev V.V., Iordanskii A.L., Filatov Yu.N., Abbasov T.A., Fadeeva I.S., Staroverova O.V., Sklyanchuk O.G. *Sposob povysheniya regeneratsionnogo potentsiala implantatov dlya vosstanovitel'noi khirurgii soedinitel'noi tkani* [A method of increasing the regenerative potential of implants for reconstructive surgery of connective tissue]. Patent RF, no.2561830, 2015.

Г. К. Земченкова (с.н.с.)¹, Р. Х. Юмадилов (зав. лаб.)¹, Л. М. Мрясова (к.б.н., зам. дир.)¹,
Н. А. Гарифуллина (ст. преп.)², И. К. Каримов (зам. рук.)³

НОВЫЙ СОСТАВ ДЛЯ ПРОТРАВЛИВАНИЯ СЕМЯН НА ОСНОВЕ ТЕБУКОНАЗОЛА И БАКТЕРИЦИДОВ

¹ ГБУ РБ «Научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста растений с опытно-экспериментальным производством Академии наук Республики Башкортостан», лаборатория исследования фунгицидных препаратов

450029, г. Уфа, ул. Ульяновых 65; тел. (347)2428352, e-mail: luizaai29@mail.ru

² Уфимский государственный авиационный технический университет, кафедра информатики

450008, г. Уфа, ул. К.Маркса, 12; тел. (347)2726307, e-mail: tysa@rambler.ru

³ Башкирский научно-исследовательский институт сельского хозяйства УФИЦ РАН

450059, г. Уфа, ул. Р. Зорге, 19; тел. (347)2230708, e-mail: chismyselek@yandex.ru

G. K. Zemchenkova¹, R. Kh. Yumadilov¹, L. M. Mryasova¹, N. A. Garifullina², I. K. Karimov³

NEW FUNGICIDAL COMPOSITION FOR SEED TREATMENT BASED ON TEBUCONAZOLE AND BACTERICIDES

¹ Research Institute of herbicides and plant growth regulators with experimental production of the Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan

65, Ulyanovsk Str. 450029 Ufa, Russia; ph. (347)2428352, e-mail: luizaai29@mail.ru

² Ufa State Aviation Technical University

12, Karla Marksa Str., 450008 Ufa, Russia; ph. (347)2726307, e-mail: tysa@rambler.ru

³ Bashkir Research Institute of Agriculture of RAS

19, Zorge Str., 450059 Ufa, Russia; ph. (347)2230708, e-mail: chismyselek@yandex.ru

Разработаны составы двухкомпонентного препарата с контактно-антибактериальным действием на основе тебуконазола и бактерицида. Физико-химические свойства составов соответствуют общепринятым техническим условиям. Был определен спектр биологической активности разработанных композиций, для чего проведены исследования в лабораторных и полевых условиях. Современная рецептура препаративной формы позволяет снижать экологическую нагрузку на окружающую среду и предотвращать резистентность возбудителей болезней.

Ключевые слова: бактериальные заболевания; бактерициды; биологическая активность; зерновые культуры; лабораторные и полевые условия; урожайность; протравители; Раксил; тебуконазол; фунгициды.

The compositions of two-component preparation with contact-antibacterial action on the basis of tebuconazole and bactericide were developed. Physico-chemical properties of the compositions correspond to the generally accepted specifications. The spectrum of biological activity of the developed compositions was determined, for which research was carried out in the laboratory and field conditions. The modern formulation of the preparative form allows to reduce the environmental burden on the environment and prevent resistance of pathogens.

Key words: bactericides; bacterial diseases; biological activity; crops; laboratory and field conditions; yield; tebuconazole; Raxil; protectants; fungicides.

Дата поступления 11.09.19

В последние годы резко возросла распространенность и вредоносность бактериальных болезней зерновых колосовых культур, одной из основных причин их вспышек является массовое применение фунгицидов избирательного действия, которые уничтожают возбудителей грибных заболеваний, но безопасны для бактерий.

Фитопатогенные бактерии активно осваивают освободившееся от грибов пространство, в результате чего возможно снижение урожая.

Одним из методов защиты от возбудителей бактериозов является химическое обеззараживание посевного материала. В борьбе с возбудителями бактериальных заболеваний зерновых культур эффективны некоторые антибиотики и антибактериальные препараты. Известными бактерицидами являются соединения меди, четвертичная аммониевая соль — катамин АБ (смесь алкилдиметилбензиламмоний хлоридов ¹, гуанидиновые основания — роксацин (водный раствор полигексаметиленгуанидин гидрохлорида). Бактерицидные свойства этих соединений позволяют использовать их в составе протравителей семян при положительном биологическом испытании. Эффективной стратегией для подавления возбудителей болезней зерновых культур и снижения потерь урожая является применение протравителей на основе нескольких действующих веществ — фунгицидов в сочетании с бактерицидами ^{2,3}.

Среди химических фунгицидных протравителей широко применяется производное ряда триазолов — тебуконазол ⁴. Для создания протравителя семян на основе тебуконазола с бактерицидными свойствами нами рассматривались известные бактерицидные препараты: метронидазол, П (830 г/кг); CuSO₄, СП (980 г/кг); K₂S₃, ВР (300 г/л); Катамин, П (500 г/л); Роксацин, ВР (200 г/л).

Оптимальные условия реализации биологической активности действующего вещества тебуконазола в сочетании с бактерицидом обеспечивает стабильная препаративная форма с наилучшими эксплуатационными свойствами, для создания которой необходимо было правильно подобрать ее вспомогательные компоненты. Все компоненты в композициях выполняют определенную задачу, обеспечивая стабильность препаратов при хранении в течение двух и более лет, а также их рабочих составов (после разбавления водой) в течение 3-х ч (табл. 1). Композиция обеспечивает равномерность протравливания и удерживаемость пре-

парата на обработанной поверхности, а также стабильность во времени.

Сложным оказался выбор полимера-«прилипателя», обеспечивающего хорошую удерживаемость препарата на семенах после нанесения. При этом полимер-«прилипатель» не должен коагулировать как во время, так и после приготовления препаративной формы, поэтому в состав препаративной формы дополнительно вводили ПАВ.

В качестве «прилипателя» испытывали следующие высокомолекулярные соединения:

- натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ);
- лакрис (марки 95 и 20А);
- поливиниловый спирт;
- казеин;
- полиакриламид;
- полиэтиленгликоль.

Наиболее подходящим, оказался полимер Лакрис марки 20А- сополимер натриевой соли метилметакрилата и метакриловой кислоты.

Стабильность препаративной формы обеспечивалась введением в ее состав поверхностно-активных веществ (неонол АФ 9-12, алкилбензолсульфонат кальция, лигносульфонаты и т.д.).

Для придания сигнальной окраски в препараты добавлен краситель (родамин С, Ж).

Введение в состав антифриза (этиленгликоль, диэтиленгликоль) обеспечивает стабильность формы при хранении препаратов при минусовых температурах (холодные склады).

Компоненты композиций смешивали и подвергали мокрому помолу (в электромагнитном измельчителе или в бисерной мельнице) до достижения дисперсного состава, соответствующего международным стандартам (менее 5 мкм для 85% частиц).

Тест на ускоренное хранение препаратов (СІРАС МТ46) показал, что предложенные составы сохраняют свои свойства после хранения в течение 2-х недель) при температурах (+54) °С и (–15) °С, что соответствует двухгодичному сроку хранения в обычных условиях (неотапливаемые складские помещения) ⁵⁻⁷.

Был определен спектр биологической активности разработанных композиций, для чего проведены исследования в лабораторных и полевых условиях. При проведении испытаний эталоном был принят препарат Раксил, КС (60 г/л), включенный в список разрешенных к применению (действующее вещество — тебуконазол), фоном — разработанный нами ⁸ аналог — ТБК (тебуконазол) к.с., 60 г/л в сочетании с выбранными бактерицидами.

Лабораторные испытания. Материалы и методика исследований

Препараты испытывали против грибов, вызывающих фузариозы и гельминтоспориозы болезни семян и проростков зерновых культур. Определен спектр биологической активности, фитотоксичность и активная доза для применения препарата на зерновых культурах. Энергию прорастания, всхожесть, зараженность семян определяли по ГОСТ 12044-93 ⁵.

Таблица 1
Рецептурный состав фунгицидного препарата для протравливания семян – аналога препарата Раксил, к.с. 60 г/л

№ п/п	Компоненты препарата	% мас.
1	Действующее вещество (фунгицид-тебуконазол)	6.0
2	ПАВ	2.0-8.0
3	Пленкообразователь	0.3-2.0
4	Диспергатор	1.0-4.0
5	Умягчитель воды	0.1-1.0
6	Антифриз	3.0-15.0
7	Стабилизатор (наполнитель)	0.3-5.0
8	Дисперсионная среда (разбавитель-вода)	остальное (до 100%)

Тест-объектом являлся ячмень сорта Челябинский 99, естественно зараженный грибами, вызывающими корневые гнили, черный зародыш (*Fusarium sp.*, *Helminthosporium sp.*, *Alternaria sp.*) и плесневение семян (*Penicillium sp.*, *Aspergillus sp.*, *Cladosporium sp.*). Для установления бактерицидной актив-

ности смесевых препаратов семена ячменя дополнительно обрабатывались суспензией бактерий родов *Pseudomonas* (базальный бактериоз), *Xanthomonas* (черный бактериоз) ⁹.

Протравливание семян проводили в круглодонных колбах полусухим способом (расход рабочей жидкости составлял 10 л/т) по известной методике за 2-3 дня до проращивания ¹⁰. Обработанные семена проращивали на влажных фильтровальных бумагах в чашках Петри при температуре (+25) °С. Обеззараживающие свойства препаратов, а также их влияние на всхожесть семян определяли через семь дней от начала проращивания. Повторность опытов – четырехкратная.

Биологическая эффективность применения различных препаратов против болезней рассчитывалась по формуле Эббота:

$$БЭ = (P_k - P_o) \cdot 100 / P_k,$$

где БЭ – биологическая эффективность, %;
 P_k – распространенность (развитие) болезни в контроле, %
 P_o – распространенность (развитие) болезни в опыте, %.

В табл. 2 представлены данные лабораторных испытаний бактерицидных препаратов.

Установлены оптимальные дозы для фунгицидных препаратов: метронидазол, П (830 г/кг) – 0.700 кг/т; $CuSO_4$, СП (980 г/кг) – 1.000 кг/т; K_2S_3 , ВР (300 г/л) – 0.600 л/т;.

Таблица 2
Влияние антибактериальных препаратов на всхожесть и пораженность бактериальной инфекцией семян сорта Челябинский 99

№	Варианты опыта	Норма расхода		Всхожесть		Вес 100 проростков		Развитие бактериальной корневой гнили, бактериозов семян	
		по д.в. кг/т	по преп. л/т	%	% к контролю	г	% к контролю	пораженность, %	эффективность, %
1	Контроль (Эталон – Раксил, КС (60 г/л))	0.030	0.500	84.3	-	12.8	-	23.0	-
2	Фон – ТБК, к.с. 60 г/л	0.030	0.500	85.0	101	13.0	102	20.5	11
3	ТБК+метронидазол, П 830 г/кг	0.500	0.602	87.8	104	13.8	108	14.8	36
		0.700	0.843	82.3	98	12.5	98	11.5	50
		0.900	1.084	82.0	97	12.0	94	11.0	52
4	ТБК+ $CuSO_4$, СП (980 г/кг)	0.800	0.816	86.3	102	13.0	102	10.8	53
		1.000	1.020	87.8	104	13.4	105	7.3	68
		1.200	1.224	87.5	104	12.4	97	5.3	77
5	ТБК + K_2S_3 , ВР (300 г/л)	0.200	0.667	87.0	103	13.1	102	17.5	24
		0.600	2.000	89.5	106	13.0	102	12.0	48
		0.800	2.667	89.0	106	13.5	105	12.8	44
6	ТБК+ Катамин, П (500 г/л)	0.03	0.060	86.0	102	13.9	109	12.5	46
		0.05	0.100	88.5	105	13.4	105	8.0	65
		0.07	0.140	86.0	102	11.9	93	6.0	74
7	ТБК+ Роксацин, ВР (200 г/л)	0.08	4.000	86.0	102	13.3	104	14.5	37
		0.100	0.500	87.3	104	13.8	108	7.0	70
		1.200	6.000	87.5	104	12.5	98	6.5	72

Катамин, П (500 г/л) – 0.050 л/т; Роксацин, ВР (200 г/л) – 0.100 л/т по д.в. В этих дозах препараты положительно влияют на лабораторную всхожесть семян и развитие всходов ячменя. Против бактериозов наиболее эффективными оказались препараты: CuSO_4 , СП (980 г/кг) – 68%; Катамин, П (500 г/л) – 74%; Роксацин, ВР (200 г/л) – 70%.

Полевые испытания. Материалы и методика исследований

Полевые испытания проводили в условиях южной лесостепи Республики Башкортостан в опытном поле ГБУ РБ «НИТИГ АН РБ». Испытывали воздействие протравителей семян на корневые гнили ячменя смешанного бактериально-грибного происхождения. Посев осуществляли семенами элиты, сорт Челябинс-

кий 99 в оптимальные сроки. Нормы высева семян ячменя – 5.4 млн шт на 1 га. Повторность – четырехкратная, размещение делянок – рендомизированное.

Наблюдения за развитием болезней производили по методикам и шкалам в соответствии с методическими указаниями ¹⁰.

Корневые гнили учитывали в фазах 3-х листьев; кушения, молочной спелости и полной спелости перед уборкой ⁹.

Урожай учитывали по методике Госсортсе-ти ¹⁰, путем поделяночного обмолота и пересчета на 14%-ную влажность и 100 %-ную чистоту. Статистическая обработка результатов лабораторных и полевых экспериментов была осуществлена по формулам, описанным Б.А. Доспеховым ¹⁰, с использованием программ персонального компьютера в Microsoft Office Excell. Результаты исследований приведены в табл. 3, 4.

Таблица 3

Влияние протравителей на полевую всхожесть семян и пораженность бактериальной корневой гнилью проростков ячменя сорта Челябинский 99 (опытное поле Уфимский район, п. Максимовка, 2016 г.)

№	Варианты опыта	Норма расхода		Полевая всхо- жесть		Развитие бактериальной корневой гнили по фазам, %			
		по д.в. кг/т	по пре- парату, л/т	%	+/- к кон- тролю	Кушение		Полная спелость	
						Развитие болезни, %	Биолог. эффектив- ность, %	Развитие болезни, %	Биолог. эффектив- ность, %
1	Контроль (Эталон-Раксил, КС (60 г/л))	0.030	0.500	69.3	-	11.6	-	45.8	-
2	Фон-ТБК, к.с. 60 г/л	0.030	0.500	69.6	+0.9	9.6	17.2	45.3	-
3	ТБК+ CuSO_4 , СП (980 г/кг)	1.000	1.020	68.5	-0.8	6.4	45.0	46.0	-
4	ТБК+ K_2S_3 , ВР (300 г/л)	0.600	2.000	70.3	+1.0	8.0	31.0	38.1	17
5	ТБК + Катамин, П (500 г/л)	0.050	0.100	68.1	-1.3	5.6	52.0	46.3	-
6	ТБК + Роксацин, ВР (200 г/л)	1.000	5.000	70.8	+1.5	4.1	65.0	40.4	12

Таблица 4

Влияние протравителей на урожайность ячменя сорта Челябинский 99 (опытное поле Уфимский район, п. Максимовка, 2016 г.)

№	Варианты опыта	Норма расхода		Повторности					Отклонение от контроля	
		по д.в. л/т, кг/т	по препарату, л/т, кг/т	I пов	II пов	III пов	V пов	среднее	ц/га	%, +/- к контролю
1	Эталон-Раксил, КС (60 г/л))	0.030	0.500	15.4	15.6	15.7	16.0	15.7	-	-
2	Фон-ТБК, к.с. 60 г/л	0.030	0.500	15.7	15.6	15.8	16.1	15.8	+0.1	+0.6
3	ТБК+ CuSO_4 , СП (980 г/кг)	1.000	1.020	17.8	17.2	17.8	18.0	17.7	+2.0	+13
4	ТБК+ K_2S_3 , ВР (300 г/л)	0.600	2.000	15.8	15.6	16.1	15.0	15.6	-0.1	-0.6
5	ТБК+ Катамин, П (500 г/л)	0.050	0.100	16.5	17.0	17.2	16.5	16.8	+1.1	+7
6	ТБК+ Роксацин, ВР (200 г/л)	1.000	5.000	16.2	16.4	16.7	16.6	16.5	+0.8	+5

Влияние протравителей на показатели структуры биологического урожая ячменя сорта Челябинский 99 (опытное поле Уфимский район п.Максимовка, 2016 г.)

№	Варианты опыта	Нормы расхода		Количество растений, шт/м ²		Сохранность растений, %	Количество прод. стеблей	Масса зерна с 1 колоса, г	Масса 1000 зерен, г	Биологич. урожайность, ц/га
		по д.в., кг/т	по преп., л/т	всходы	перед уборкой					
1	Эталон-Раксил, КС (60 г/л)	0.030	0.500	378	260	69	416	0.382	43.3	15.9
2	Фон-ТБК, КС (60 г/л)	0.030	0.500	380	262	69	418	0.384	43.6	16.0
3	ТБК+ CuSO ₄ , СП (980 г/кг)	1.000	1.020	372	262	70	419	0.426	44.9	17.8
4	ТБК+ K ₂ S ₃ , ВР (300 г/л)	0.600	2.000	367	255	59	408	0.382	42.7	15.6
5	ТБК+ Катамин, П (500 г/л)	0.050	0.100	365	268	73	419	0.409	44.3	17.1
6	ТБК+ Роксацин, ВР (200 г/л)	1.000	5.000	380	258	68	430	0.388	45.8	16.7

Как видно из табл. 3, препараты с CuSO₄, СП (980 г/кг) и Катамином, П (500 г/л) несколько снижали полевую всхожесть семян по сравнению с контролем. Положительное влияние на всхожесть оказали протравители на основе K₂S₃, ВР (300 г/л) и Роксацином, ВР (200 г/л). Однако отличие между контролем и вариантами опыта оказалось несущественным.

Развитие корневых гнилей в фазу кущения ячменя эффективнее подавляли препараты Роксацин, ВР (200 г/л) и Катамин, П (500 г/л) – 65 и 52 % соответственно. Значительно уступает им протравитель на основе K₂S₃, ВР (300 г/л), его действие против гнилей не превышало 31%.

Учет болезней в фазу полной спелости ячменя показал, что развитие корневых гнилей сдерживали только препараты K₂S₃, ВР (300 г/л) и Роксацин, ВР (200 г/л) – на 17 и 12 % соответственно. Действие двух других протравителей на пораженность корневыми гнилями перед уборкой ячменя не проявилось и показатели интенсивности болезни в этих вариантах были на уровне контроля.

Как видно из табл. 4, средняя урожайность в контроле составила 15.7 ц/га. Наибольшая прибавка была получена в варианте с CuSO₄, СП (980 г/кг) – 2.0 ц/га. Вторым по эффективности был Катамин, П (500 г/л), ко-

торый обеспечил повышение урожайности на 1.1 ц/га. Протравитель на основе Роксацина, ВР (200 г/л) несколько уступал по урожайности Катамину, П (500 г/л), однако прибавка урожая к контролю была существенная. Урожайность в варианте с K₂S₃, ВР (300 г/л) оказалась на уровне контроля.

Результаты анализа структуры урожая представлены в табл. 5.

Таким образом, применение экспериментальных препаратов оказало положительное влияние на величину элементов структуры урожая ячменя. Бактерицидные протравители способствовали формированию большого количества растений и продуктивных стеблей, количества зерен в колосе, за счет лучшей выполненности зерновки возросла масса зерна с одного колоса и масса 1000 зерен.

Таким образом, разработан препарат, обладающий одновременно фунгицидными и бактерицидными свойствами, содержащий фунгицид контактного действия – тебуконазол, и любой из представленных в табл. 2 бактерицидных компонентов.

Прогрессивная рецептура препаративной формы протравителя позволяет одновременно снижать экологическую нагрузку на окружающую среду и предотвращать резистентность возбудителей болезней.

Литература

1. Афиногенов Г.Е., Панарин Е.Ф. Антимикробные полимеры.— СПб.: Гиппократ, 1993.— 211 с.
2. Буга С.Ф. Протравливание семян - прием стратегический // Защита растений.— 1996.— №8.— С.6-7.
3. Мельников Н.Н., Волков А.И., Короткова О.А. Пестициды и окружающая среда.— М.: Химия, 1977.— 239 с.
4. Гешеле Э.Э. Основы фитопатологической оценки в селекции растений.— М.: Колос, 1978.— 208 с.
5. ГОСТ 12044-93. Семена с.-х. культур. Методы определения зараженности болезнями.— М.: Стандартинформ, 1993.— 199 с.
6. Методические рекомендации по контролю за качеством препаративных форм ХСЗР и исходного сырья для их приготовления.— Черкассы, НИИТЭХИМ, 1984.— 48 с.
7. Лухменев В.П. Защита зерновых культур от вредителей, болезней и сорняков на Южном Урале.— Оренбург: Издательский центр ОГАУ, 2000.— 340 с.
8. Патент РФ № 2701941. Фунгицидное средство / Земченкова Г.К., Чикишева Г.Е., Мрясова Л.М., Гарифуллина Н.А., Байметов Б.З., Мухаметханов Н.Х. // Опубл. 02.10.2019 г.
9. Баталова Т.С., Андреева Е.И., Кумачева Е.М. и др. Методические указания по государственным испытаниям фунгицидов, антибиотиков и протравителей семян сельскохозяйственных культур.— М., 1985.— 130 с.
10. Доспехов В.А. Методика полевого опыта.— М.: Агропромиздат, 1985.— 351 с.

References

1. Afinogenov G. E., Panarin E. F. *Antimikrobnnye polimery* [Antimicrobial polymers]. St. Petersburg, Gippokrat Publ., 1993, 211 p.
2. Buga S. F. *Protravlivaniye semyan - priyem strategicheskoy* [Seed etching is a strategic method]. *Zashchita rasteniy* [Plant protection], 1996, no.8, pp.6-7.
3. Melnikov N. N., Volkov A. I., Korotkova, O. A. *Pestitsidy i okruzhayushchaya sreda* [Pesticide and the environment]. Moscow, Khimiya Publ., 1977, 239 p.
4. Geshele E. E. *Osnovy fitopatologicheskoy otsenki v seleksii rasteniy* [Fundamentals of phytopathological evaluation in plant breeding]. Moscow, Kolos Publ., 1978, 208 p.
5. GOST 12044-93 *Semena s.-kh. kul'tur. Metody opredeleniya zarazhennosti boleznyami* [State Standart 12044-93. Seeds of agricultural crops. Methods for the determination of infestation of diseases]. Moscow, Standartinform Publ., 1993, 199 p.
6. *Metodicheskiye rekomendatsii po kontrolyu za kachestvom preparativnykh form KHSZR i iskhodnogo syr'ya dlya ikh prigotovleniya* [Guidelines for quality control of formulations and raw materials for their preparation]. Cherkassy, NIITEKHIM Publ., 1984, 48 p.
7. Lukhmenyov V. P. *Zashchita zernovykh kul'tur ot vreditel'ey, bolezney i sornyakov na Yuzhnom Urals* [Protection of crops from pests, diseases and weeds in the southern Urals]. Orenburg, Publishing center of OGAU, 340 p.
8. Zemchenkova G. K., Chikisheva G. E., Mryasova L. M., Garifullina N. A., Baymetov B. Z., Mukhametkhanov N. H. *Fungitsidnoye sredstvo* [Fungicide]. Patent RF no.2701941, 2019.
9. Batalova T. S., Andreeva E. I., Kumacheva E. M. *Metodicheskiye ukazaniya po gosudarstvennym ispytaniyam fungitsidov, antibiotikov i protraviteley semyan sel'skokhozyaystvennykh kul'tur* [Methodical instructions on the state tests of fungicides, antibiotics and protectants of seeds of agricultural crops]. Moscow, 1985, 130 p.
10. Dospekhov B. A. *Metodika polevogo opyta* [Technique of field experience]. Moscow, Agropromizdat Publ., 1985, 351 p.

Р. Н. Загидуллин (д.т.н., проф.) ¹, Э. К. Аминова (к.х.н., доц.) ², С. Н. Загидуллин (к.х.н., доц.) ³,
Я. М. Абдрашитов (д.т.н., доц.) ⁴, А. К. Мазитова (д.х.н., проф.) ³

СИНТЕЗ N,N'-БИС(ПИПЕРАЗИНОЭТИЛ)- ЭТИЛЕНДИАМИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

¹ Институт стратегических исследований Республики Башкортостан,
филиал в г. Стерлитамаке, отдел химико-биологических наук

453103, г. Стерлитамак, Одесская улица, 68; тел. (3473) 205970, e-mail: rais_ipi@mail.ru

² Уфимский государственный нефтяной технический университет, филиал в г. Салавате,
кафедра химико-технологических процессов

453250, г. Салават, ул. Губкина, д. 22Б; e-mail: k.elmira.k@yandex.ru

³ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра прикладных и естественнонаучных дисциплин

450080, г. Уфа, ул. Менделеева, 195, тел. (347) 2282511, e-mail: elenaasf@yandex.ru

⁴ Башкирский государственный университет, филиал в г. Стерлитамаке,
кафедра химии и химической технологии

453103, г. Стерлитамак, пр. Ленина, 49, тел. (3473) 339865, e-mail: y.m.abdrashitov@strbsu.ru

R. N. Zagidullin ¹, E. K. Aminova ², S. N. Zagidullin ³, Ya. M. Abdrashitov ⁴, A. K. Mazitova ³

SYNTHESIS OF N,N'-BIS(PIPERIDINOETHYL)- ETHYLENDIAMINE AND ITS DERIVATIVES

¹ Institute for Strategic Studies of the Republic of Bashkortostan, Branch in Sterlitamak
68, Odesskaya Str., 453103 Sterlitamak, Russia; ph. (3473) 205970, e-mail: rais_ipi@mail.ru

² Ufa State Petroleum Technological University, a branch in Salavat
22B, Gubkina Str., 453250 Salavat, Russia; e-mail: k.elmira.k@yandex.ru

³ Ufa State Petroleum Technological University
195 Mendeleeva Str., 450080 Ufa, Russia; ph. (347) 2282511, e-mail: elenaasf@yandex.ru

⁴ Bashkir State University, a branch in Sterlitamak
49, Prospekt Lenina Str., 453103 Sterlitamak, Russia; ph. (3473) 339865, e-mail: y.m.abdrashitov@strbsu.ru

Реакцией N,N'-бис(пиперазиноэтил)этилендиамин с нитрилами акриловой и монохлоруксусной кислот получены новые алкиленаминопикариновые кислоты. Конденсация последних с о-фенилендиамин привела к получению производных бензимидазола, обладающих высокой антигельминтной активностью. С высоким выходом получены и выделены соответствующие бензимидазолы. Подобраны оптимальные условия для синтеза бензимидазолов на основе гексаминоди- и тетракислот и о-фенилендиамин (о-ФДА). Определены физико-химические характеристики полученных соединений.

Ключевые слова: антигельминтные препараты; бензимидазол; диамин; о-, м- и п-ксилолы; нитрил акриловой кислоты; нитрил монохлоруксусной кислоты; пиперазин; полиамин; о-фенилендиамин; этилендиамин.

Reaction of N,N'-bis(piperidinoethyl)ethylenediamine with acrylic nitrile and monochloroacetic acids obtained new alkylamino-carboxylic acid. Condensation of the latter with o-phenylenediamine led to the production of benzimidazole derivatives with high antihelmintic activity. The corresponding benzimidazoles were obtained and isolated in high yield. The optimum conditions for the synthesis of. on the basis of hexamine di- and tetracyclic and o-phenylenediamine (FDA). Physical and chemical characteristics of the obtained compounds were determined.

Key words: acrylonitrile; antihelmintic drugs; benzimidazole; diamine; ethylenediamine; nitrile monochloroacetic acid; o-phenylenediamine; piperazine; polyamine; o-, m- and p-xylenes.

Дата поступления 30.05.19

Пиперазин и его производные не относятся к числу крупнотоннажных продуктов промышленности органического синтеза, однако на их основе создано немало антигельминтных и лекарственных препаратов. Практический интерес к пиперазину и препаратам на его основе начинается с 1950-х гг.

В институте органического синтеза АН Латвийской ССР под руководством академика С.А. Гиллера на лабораторной установке осуществлен процесс деаминирования диэтилен-триамина в пиперазин ¹, также проведена дегидратация этаноламина на окисных катализаторах ². В институте Органической химии им. Н.Д. Зелинского АН СССР под руководством академика А.А. Баландина пиперазин получали циклизацией моноэтаноламина ³. Все перечисленные методы получения пиперазина не нашли промышленного применения ввиду сильной коррозии оборудования относительно низкого выхода целевого продукта, трудности осуществления непрерывного процесса.

Впервые пиперазин был выделен из отходов крупнотоннажного производства этилендиамин в г. Стерлитамаке на ОАО «Каустик» (ОАО «Башкирская содовая компания», Республика Башкортостан) ⁴. Пиперазин поставлялся на предприятия внутри страны, в том числе в Латвию, а часть продукции — на экспорт. К сожалению, после прекращения существования СССР единственное производство пиперазина было закрыто вместе с крупным производством ди- и полиаминов. Сотни предприятий в настоящее время приобретают эти амины за рубежом ⁵.

Целью данного исследования является разработка оптимальных условий синтеза бензимидазолов на основе гексаминоди- и тетра-кислот и *о*-фенилендиамин.

Представлялось интересным синтезировать бензимидазолы ⁶ на основе кислот **1–6** и *о*-фенилендиамин (*о*-ФДА). Бензимидазолы могут найти применение в химико-фармацевтической промышленности в составе лекарственных и антигельминтных препаратов ⁷.

Описано получение гидрохлоридов 2-бензил или 2-стерил-бензимидазола конденсацией *о*-ФДА с карбоновыми кислотами в присутствии хлорокиси фосфора при температуре 80–90 °С ⁸. Недостатком способа получения является применение сильно ядовитой хлорокиси фосфора POCl₃ и дефицитных карбоновых кислот - коричной, феруловой, метоксикоричной, 2,4-диметоксикоричной, 4-нитрокоричной и др.

Известно получение бензимидазолов путем взаимодействия с *о*-ФДА ⁹ карбоновых кислот, в качестве которых используют пирроло- и имидо-пиперазинокислоты. Выделение целевых продуктов проводят путем кристаллизации из смеси ацетона и гексана, взятых в соотношении 2:1 в течение 8–12 ч. Недостатками данного способа получения бензимидазолов являются необходимость использования легковоспламеняющихся пожароопасных растворителей и длительность процесса выделения целевого продукта.

Реакция образования бензимидазолов **7–12** проходит гладко при нагревании кислот **1–6** с *о*-ФДА сначала при температуре 100–125 °С в течение 0.6–1.5 ч, затем при 130–150 °С в течение 2.5–3.5 ч в среде ароматических углеводородов (*о*-, *м*-, *п*-ксилолов или их смесей) при мольном соотношении гексаминдикислота **1, 3, 5** : *о*-ФДА=1:2.1–2.15 и гексаминтетракислота **2, 4, 6** : *о*-ФДА=1:4.1–4.15. В аналогичных условиях из кислот **5, 6** получают N,N'-бис{N,N'-бис[бензимидазолилметил]пиперазиноэтил}бензимидазолилэтилэтилендиамин (**11**), N,N'-бис{N,N'-бис[N-бензимидазолилэтил]пиперазиноэтил}бензимидазолилметилэтилендиамин (**12**) (рис. 1). Выделение целевых продуктов **7–12** осуществляют отгонкой из реакционной массы легкокипящих примесей и выделившейся воды.

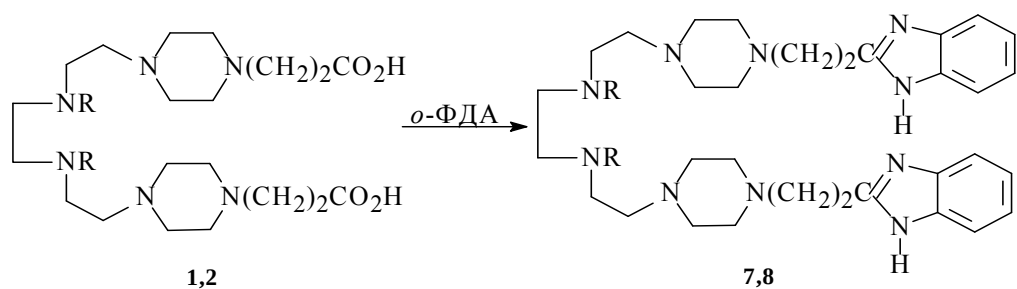
В табл. 1 приведены элементный анализ, ИК спектр и выход бензимидазолов (**7–12**).

Из табл. 1 видно, что разница между значениями «Найдено» и «Вычислено» составляет 0.37–0.46, что допустимо для корректных данных элементного анализа. Выход продуктов (**7–12**) составляет 83.8–87.3 %.

УФ спектры бензимидазолов **7–12** содержат полосы поглощения с максимумами при 247, 277, 284 нм, характерные для хромофора бензимидазола.

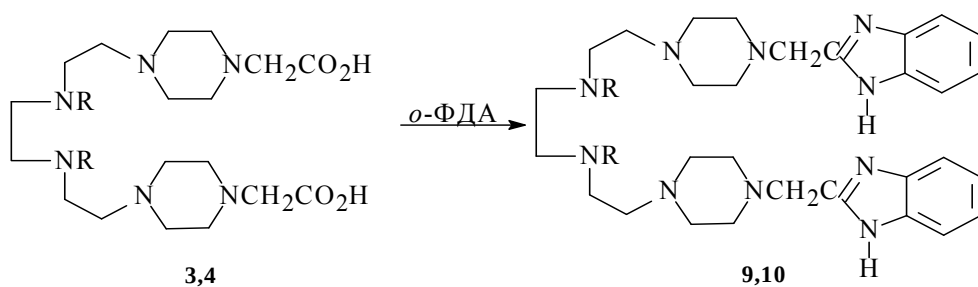
Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборе UR-20 в тонком слое или суспензии в нуйоле. УФ спектры сняты на приборе Specord Uv-Vis для спиртовых растворов. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C (режим JMOD) регистрировали на спектрометре «Bruker AM-500» (500.13 и 75.47 МГц соответственно) в CDCl₃, внутренний стандарт — Me₄Si. Элементный анализ был выполнен на приборе PE-2400 CHN. Определение первичных, вторичных и третичных аминогрупп проводили потенциометрическим титрованием по ТУ 6-02-594-85.



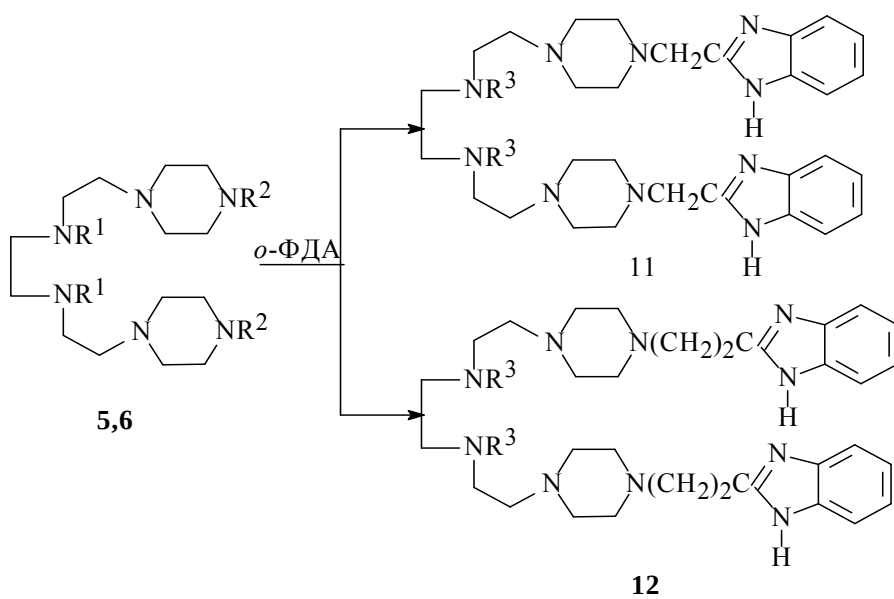
R=H(1), (CH₂)₂CO₂H (2);

R=H(7), (CH₂)₂C₁(8)



R=H(3), CH₂CO₂H (4);

R=H(9), CH₂C₁(10)



R¹=(CH₂)₂CO₂H, R²=CH₂CO₂H (5),

R³= (CH₂)₂C₁(11)

R¹=CH₂CO₂H, R²=(CH₂)₂CO₂H (6),

R³=CH₂C₁(12)

Рис.1. Схема реакции образования бензимидазолов

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Найдено, %	Брутто-формула	Вычислено, %	ИК спектры (ν , см^{-1})	Выход, %
	N		N		
7	15.02	$\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{N}_8$	15.44	1570 (NH)	84.5
8	10.81	$\text{C}_{46}\text{H}_{56}\text{N}_{14}$	10.34	отс. (NH)	83.8
9	25.29	$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{N}_{10}$	25.73	1565 (NH)	86.2
10	25.74	$\text{C}_{46}\text{H}_{56}\text{N}_{14}$	26.20	отс. (NH)	87.3
11	24.01	$\text{C}_{48}\text{H}_{60}\text{N}_{14}$	23.55	отс. (NH)	85.8
12	23.98	$\text{C}_{48}\text{H}_{60}\text{N}_{14}$	23.55	отс. (NH)	84.7

Физико-химические константы, методика получения и антигельминтная активность N,N'-бис(пиперазиноэтил)этилендиамин (1) описаны в работе ¹⁰. Соединения 2–6 получены по известной методике ⁹.

N,N'-бис-бензимидазолилэтил-N,N'-бис(пиперазиноэтил)-этилендиамин (7). Раствор 42.8 г (0.1 моль) соединения 1 в 100 мл *m*-ксилола и 23.76 г (0.22 моль) *o*-ФДА (мольное соотношение 1:*o*-ФДА=1:2.2) нагревали в течение 1.5 ч, при 115–120 °С, затем в течение 2.5 ч при 140–145 °С и производили отгон азеотропной смеси ксилола и воды. Получили 49.3 г (выход 86.2%) соединения 7 в виде вязкой массы. Найдено, %: С 67.56%; Н 8.8%; N 15.05. $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{N}_{10}$. Вычислено, %: С 67.13; Н 8.39; N 24.47. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 2.32 (уш. с., 2Н, NH- C^1H_2 , NH- C^2H_2), 2.16–2.36 (м., 16Н, пиперазин), 2.53–2.58 (д.д. 4Н, C^{11}H_2 , C^{13}H_2 2J 13.9, 3J 6.8), 2.50–2.58 (м., 4Н, C^4H_2 , C^6H_2), 2.60–2.66 (д.д. 4Н, C^{12}H_2 , C^{14}H_2 2J 16.6, 3J 6.9), 2.77–2.85 (м., 4Н, C^3H_2 , C^5H_2), 4.24–4.40 (т., 4Н, C^1H_2 , C^2H_2 , 2J 6.0, 3J 11.8), 5.53 (с. 2Н, 2NH), 7.00–7.35 (м., 8Н, 2Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; δ , м.д.): 16.42 (C^{12}), 16.44 (C^{14}), 45.60 (C^8 , C^8 , C^{10} , C^{10}), 48.10 (C^1), 48.23 (C^2), 49.14 (C^{11}), 49.20 (C^{13}), 52.26 (C^4), 52.32 (C^6), 53.00 (C^3), 53.18 (C^5), 45.75 (C^7 , $\text{C}^{7'}$, C^9 , $\text{C}^{9'}$), 114.43 (C^{18} , C^{21} , C^{24} , C^{27}), 122.70 (C^{19} , C^{20} , C^{25} , C^{26}), 136.12 (C^{17} , C^{22}), 136.25 (C^{23} , C^{28}), 157.45 (C^{15}), 157.60 (C^{16}).

N,N'-тетракис-бензимидазолилэтил-N,N'-бис(пиперазиноэтил)-этилендиамин (8). Раствор 57.2 г (0.1 моль) соединения 2 в 150 мл *m*-ксилола и 44.82 г (0.415 моль) *o*-ФДА (мольное соотношение 2:*o*-ФДА=1:4.15). Смесь нагревали сначала при 125 °С в течение 0.6 ч, затем при 150 °С в течение 3.4 ч и производили отгон азеотропной смеси растворителя с водой. Получили 75.0 г (выход 87.3%) соединения 8 в виде густой массы. Найдено, %: С 70.15%; Н 7.80%; N 22.37. $\text{C}_{50}\text{H}_{64}\text{N}_{14}$. Вычислено, %: С 69.76; Н 7.44; N 22.79.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 2.30 (уш. с., 2Н, NH- C^1H_2), 2.16–2.36 (м., 16Н, пиперазин), 2.51–2.58 (м. 6Н, C^{11}H_2 , C^{13}H_2 ,

C^{29}H_2), 2.60–2.68 (м. 6Н, C^{12}H_2 , C^{14}H_2 , C^{30}H_2), 2.50–2.64 (м., 4Н, C^4H_2 , C^6H_2), 2.77–2.85 (м., 4Н, C^3H_2 , C^5H_2), 4.24–4.40 (т., 4Н, C^1H_2 , C^2H_2 , 2J 6.0, 3J 11.8), 5.55 (с. 3Н, 3NH), 7.10–7.45 (м., 12Н, 3Ph).

Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; δ , м.д.): 16.40 (C^{12} , C^{14}), 16.42 (C^{30}), 45.60 (C^8 , $\text{C}^{8'}$, C^{10} , $\text{C}^{10'}$), 48.10 (C^1), 48.23 (C^2), 49.14 (C^{29}), 49.20 (C^{11} , C^{13}), 52.26 (C^4), 52.32 (C^6), 53.00 (C^3), 53.18 (C^5), 45.75 (C^7 , $\text{C}^{7'}$, C^9 , $\text{C}^{9'}$), 114.43 (C^{18} , C^{21} , C^{24} , C^{27}), 122.70 (C^{19} , C^{20} , C^{25} , C^{26}), 136.12 (C^{17} , C^{22}), 136.25 (C^{23} , C^{28}), 145.05 (C^{32} , C^{37}), 157.45 (C^{15}), 157.60 (C^{16}), 157.62 (C^{31}).

N,N'-бис-бензимидазолилметил-N,N'-бис(пиперазиноэтил)-этилендиамин (9). Смесь 40 г (0.1 моль) соединения 3 в 80 мл *n*-ксилола, 23.76 г (0.22 моль) *o*-ФДА (мольное соотношение 3:*o*-ФДА=1:2.2), нагревали при 100–110 °С в течение 1.5 ч, затем при 130 °С в течение 3 ч, после чего отгоняли азеотропную смесь *n*-ксилола с водой. Получают 45.96 г (выход 84.5%) соединения 9 в виде вязкой жидкости. Найдено, %: С 66.63%; Н 8.46%; N 25.31. $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{N}_{10}$. Вычислено, %: С 66.17; Н 8.08; N 25.73.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 2.31 (уш. с., 2Н, NH- C^1H_2 , NH- C^2H_2), 2.16–2.36 (м., 16Н, пиперазин), 2.53–2.56 (д.д. 4Н, C^{11}H_2 , C^{13}H_2 2J 13.9, 3J 6.8), 2.50–2.58 (м., 4Н, C^4H_2 , C^6H_2), 2.78–2.86 (м., 4Н, C^3H_2 , C^5H_2), 4.24–4.40 (т., 4Н, C^1H_2 , C^2H_2 , 2J 6.0, 3J 11.8), 5.53 (с. 2Н, 2NH), 7.00–7.35 (м., 8Н, 2Ph).

Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; δ , м.д.): 45.62 (C^8 , $\text{C}^{8'}$, C^{10} , $\text{C}^{10'}$), 48.12 (C^1), 48.23 (C^2), 49.14 (C^{11}), 49.20 (C^{13}), 52.26 (C^4), 52.32 (C^6), 53.00 (C^3), 53.18 (C^5), 45.75 (C^7 , $\text{C}^{7'}$, C^9 , $\text{C}^{9'}$), 114.43 (C^{18} , C^{21} , C^{24} , C^{27}), 122.71 (C^{19} , C^{20} , C^{25} , C^{26}), 136.12 (C^{17} , C^{22}), 136.25 (C^{23} , C^{28}), 157.45 (C^{15}), 157.60 (C^{16}).

N,N'-тетракис-бензимидазолилметил-N,N'-бис(пиперазиноэтил)-этилендиамин (10). Смесь 51.6 г (0.1 моль) соединения 4 в 150 мл *o*-ксилола, 47.52 г (0.44 моль) *o*-ФДА (мольное соотношение 4:*o*-ФДА=1:4.44), нагревали при 120 °С в течение 1 ч, затем при 140 °С в течение 3 ч и отгоняли азеотропную смесь воды с *o*-ксилолом. Получили 67.37 г (выход

83.8%) соединения **10** в виде вязкой массы. Найдено, %: С 69.04%; Н 7.32%; N 23.96. $C_{46}H_{56}N_{14}$. Вычислено, %: С 68.65; Н 6.96; N 24.37.

Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$; δ , м.д., $J/H\zeta$): 2.30 (уш. с., 2H, $NH-C^1H_2$), 2.16-2.36 (м., 16H, пиперазин), 2.51-2.58 (м. 6H, $C^{11}H_2$, $C^{13}H_2$, $C^{29}H_2$), 2.50-2.60 (м., 4H, C^4H_2 , C^6H_2), 2.77-2.85 (м., 4H, C^3H_2 , C^5H_2), 4.24-4.40 (т., 4H, C^1H_2 , C^2H_2 , 2J 6.0, 3J 11.8), 5.55 (с. 3H, 3NH), 7.10-7.45 (м., 12H, 3Ph).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; δ , м.д.): 45.62 (C^8 , C^8 , C^{10} , $C^{10'}$), 48.12 (C^1), 48.23 (C^2), 49.14 (C^{11}), 49.20 (C^{13}), 52.26 (C^4), 52.32 (C^6), 53.00 (C^3), 53.18 (C^5), 45.75 (C^7 , $C^{7'}$, C^9 , $C^{9'}$), 114.43 (C^{18} , C^{21} , C^{24} , C^{27}), 122.71 (C^{19} , C^{20} , C^{25} , C^{26}), 136.12 (C^{17} , C^{22}), 136.25 (C^{23} , C^{28}), 157.45 (C^{15}), 157.60 (C^{16}).

N,N'-бис(бензимидазолилметил)-[N,N'-бис(бензимидазолилэтил)]-этилендиамин (11). Раствор 54.4 г (0.1 моль) соединения **5** в 100 мл толуола, 47.52 г (0.44 моль) *о*-ФДА (мольное соотношение 5:*о*-ФДА=1:4.44), нагревали при температуре 115 °С в течение 1.5 ч, затем при 145 °С в течение 4 ч и производили отгон воды с толуолом. Получили 74.54 г (выход 89.6%) соединения **11**. Найдено, %: С 68.83%; Н 7.58%; N 23.16. $C_{48}H_{60}N_{14}$. Вычислено, %: С 69.24; Н 7.21; N 23.55.

Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д., $J/H\zeta$): 2.30 (уш. с., 2H, $NH-C^1H_2$), 2.16-2.38 (м., 16H, пиперазин), 2.51-2.58 (м. 6H, $C^{11}H_2$, $C^{13}H_2$, $C^{29}H_2$), 2.62-2.68 (м. 6H, $C^{12}H_2$, $C^{14}H_2$, $C^{30}H_2$), 2.50-2.64 (м., 4H, C^4H_2 , C^6H_2), 2.77-2.85 (м., 4H, C^3H_2 , C^5H_2), 4.24-4.40 (т., 4H,

C^1H_2 , C^2H_2 , 2J 6.0, 3J 11.8), 5.55 (с. 3H, 3NH), 7.10-7.45 (м., 12H, 3Ph).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; δ , м.д.): 16.40 (C^{12} , C^{14}), 16.44 (C^{30}), 45.65 (C^8 , C^8 , C^{10} , $C^{10'}$), 48.10 (C^1), 48.23 (C^2), 49.14 (C^{29}), 49.20 (C^{11} , C^{13}), 52.26 (C^4), 52.32 (C^6), 53.00 (C^3), 53.18 (C^5), 45.78 (C^7 , $C^{7'}$, C^9 , $C^{9'}$), 114.43 (C^{18} , C^{21} , C^{24} , C^{27}), 122.70 (C^{19} , C^{20} , C^{25} , C^{26}), 136.12 (C^{17} , C^{22}), 136.28 (C^{23} , C^{28}), 145.05 (C^{32} , C^{37}), 157.45 (C^{15}), 157.60 (C^{16}), 157.62 (C^{31}).

N,N'-бис(бензимидазолилэтил)-[N,N'-бис(бензимидазолилметил)]-этилендиамин (12). В условиях получения соединения (**6**) из смеси 54.4 г (0.1 моль) соединения **6**, толуола, 47.52 г (0.44 моль) *о*-ФДА (мольное соотношение 6:*о*-ФДА=1:4.44). Получают 74.21 г (выход 90.4%) соединения **12**. Найдено, %: С 68.87%; Н 7.54%; N 23.14. $C_{48}H_{60}N_{14}$. Вычислено, %: С 69.24; Н 7.21; N 23.55.

Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д., $J/H\zeta$): 2.31 (уш. с., 2H, $NH-C^1H_2$, $NH-C^2H_2$), 2.16-2.36 (м., 16H, пиперазин), 2.53-2.56 (д.д. 4H, $C^{11}H_2$, $C^{13}H_2$, 2J 13.9, 3J 6.8), 2.50-2.58 (м., 4H, C^4H_2 , C^6H_2), 2.78-2.86 (м., 4H, C^3H_2 , C^5H_2), 4.24-4.40 (т., 4H, C^1H_2 , C^2H_2 , 2J 6.0, 3J 11.8), 5.53 (с. 2H, 2NH), 7.00-7.35 (м., 8H, 2Ph).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; δ , м.д.): 45.62 (C^8 , C^8 , C^{10} , $C^{10'}$), 48.12 (C^1), 48.23 (C^2), 49.14 (C^{11}), 49.20 (C^{13}), 52.26 (C^4), 52.32 (C^6), 53.00 (C^3), 53.18 (C^5), 45.75 (C^7 , $C^{7'}$, C^9 , $C^{9'}$), 114.43 (C^{18} , C^{21} , C^{24} , C^{27}), 122.71 (C^{19} , C^{20} , C^{25} , C^{26}), 136.12 (C^{17} , C^{22}), 136.25 (C^{23} , C^{28}), 157.45 (C^{15}), 157.60 (C^{16}).

Литература

1. Гиллер С.А., Шиманская М.В., Гофман Б.Э., Андерсон А.А. Деаминирование диэтиленамина при атмосферном давлении / В кн. Пиперазин.— Рига: Изд-во Зинатне, 1965.— С.41-54.
2. Андерсон А.А., Курган Д.К., Гиллер С.А., Шиманская М.В. Дегидратация этаноламина на окисных катализаторах / В кн. Пиперазин.— Рига: Изд-во Зинатне, 1965.— С.25-39.
3. Баландин А.А., Карпейская Е.И., Ферапонтов В.А., Толстомятова А.А. Получение пиперазина из моноэтаноламина каталитическим путем / В кн. Пиперазин.— Рига: Изд-во Зинатне, 1965.— С.65-76.
4. А.с. №400586 СССР. Способ выделения пиперазина / Загидуллин Р.Н., Гарифзянов Г.Г., Толстикова Г.А. и др. // Б.И.— 1973.— №40.
5. Загидуллин Р.Н. Многоосновные амины. Пиперазины. Уфа: Изд-во Гилем, 2010. Т.1.— 184 с.
6. Патент РФ №2482118 Способ получения бензимидазолов / Р. Н. Загидуллин, А.Г. Мустафин, Р.Р. Загидуллина // Б.И.— 2013.— №14.

References

1. Giller S.A., Shimanskaya M.V., Gofman B.E., Anderson A.A. *Deaminirovanie die'tilenamina pri atmosfernom davlenii* [Deamination of diethyleneamine at atmospheric pressure]. In book: Piperazin. Riga, Zinatne Publ., 1965, pp. 41-54.
2. Anderson A.A., Kurgan D.K., Giller S.A., Shimanskaya M.V. *Degidratatsiya etanolamina na okisnykh katalizatorax* [Ethanolamine Dehydration on Oxide Catalysts]. In book: Piperazin. Riga, Zinatne Publ., 1965, pp.25-39.
3. Balandin A.A., Karpeiskaya E.I., Ferapontov V.A., Tolstopyatova A.A. *Poluchenie piperazina iz monoetanolamina kataliticheskim putyom* [Catalytic preparation of piperazine from monoethanolamine]. In book: Piperazin. Riga, Zinatne Publ., 1965, pp.65-76.
4. Zagidullin R.N., Garifzyanov G.G., Tolstikov G.A. *Sposob vy'deleniya piperazina* [The method of isolation of piperazine]. Certificate of authorship USSR, no.400586, 1973.

7. Загидуллин Р.Н., Многоосновные амины. Пиперазины.— Уфа: Изд-во Гилем, 2010. Т.1.— С.77; 88; 92; 101; 102.
8. Патент РФ №2054421. Способ получения гидроклоридов 2-бензилбензимидазола или 2-стирилбензимидазола / Симонян А.В. // Оpubл. 20.02.1996.
9. Zagidullin R.N. Reactions of N-(β -aminoethyl)-piperazine and its derivatives // Chemistry of heterocyclic compounds.— 1991.— V.27, №3.— Pp.309-312.
10. Патент РФ №2451679 Способ получения N,N'-бис(пиперазиноэтил)этилендиамина / Загидуллин Р.Н., Хуснутдинов Р.А. Загидуллина С.К., Загидуллина Р.Р. // Оpubл. 27.05.2012.
5. Zagidullin R.N. *Mnogoosnovnye aminy. Piperaziny* [Polybasic amines. Piperazines]. Ufa, Gilem Publ., 2010, vol.1, 184 p.
6. Zagidullin R.N., Mustafin A.G., Zagidullina R.R. *Sposob polucheniya benzimidazolov* [A method for producing benzimidazoles]. Patent RF no. 2482118, 2013.
7. Zagidullin R.N. *Mnogoosnovnye aminy. Piperaziny* [Polybasic amines. Piperazines]. Ufa, Gilem Publ., 2010, vol.1, pp.77; 88; 92; 101; 102.
8. Simonyan A.V. *Sposob polucheniya gidrokhloridov 2-benzilbenzimidazola ili 2-stirilbenzimidazola* [The method of producing 2-benzylbenzimidazole or 2-styrylbenzimidazole hydrochlorides]. Patent RF no.2054421, 1996.
9. Zagidullin R.N. [Reactions of N-(β -aminoethyl)-piperazine and its derivatives]. *Chemistry of heterocyclic compounds*, 1991, vol.27, no.3, pp.309-312.
10. Zagidullin R.N., Khusnutdinov R.A. Zagidullina S.K., Zagidullina R.R. *Sposob polucheniya N,N'-bis(piperazinoetil)etilendiamina* [The method of obtaining N, N'-bis (piperazinoethyl) ethylenediamine]. Patent RF no.2451679, 2012.

Р. У. Мухамадеев (соискатель)¹, А. Д. Бадикова (д.т.н., проф., зав. каф.)¹,
И. Н. Куляшова (к.т.н., зав.лаб.)¹, И. С. Файзрахманов (к.х.н, доц.)², С. Р. Сахибгареев (асп.)¹,
Р. А. Федина (соискатель)¹, А. Г. Мустафин (академик АН РБ, д.х.н., проф., директор)³

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЕЭМУЛЬГАТОРА-ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ ДЛЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПОДГОТОВКИ ВЫСОКОВЯЗКИХ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра физической и органической химии
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел. (347) 2420855, e-mail: badikova_albina@mail.ru

² Башкирский государственный университет,
Инновационный центр химического факультета БашГУ
450076, Уфа, ул. Заки Валиди 32, к. 203А, e-mail: fayzrakhmanov.i@mail.ru

³ Уфимский федеральный исследовательский центр РАН
450054 г. Уфа, пр. Октября, 71, тел./факс (347) 2356022, e-mail: r121990@yandex.ru

R. U. Mukhamadeev, A. D. Badikova, I. N. Kulyashova, I. S. Fayzrakhmanov, S. R. Sakhibgareev,
R. A. Fedina, A. G. Mustafin

THE EFFECTIVENESS OF THE USE OF A DEMULSIFIER-CORROSION INHIBITOR FOR THE INTEGRATED PREPARATION OF HIGH-VISCOSITY OIL-WATER EMULSIONS

¹ Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; ph. (347) 2420855, e-mail: badikova_albina@mail.ru

² Bashkir State University
32, Zaki Validi Str., 450076, Ufa, Russia; e-mail: fayzrakhmanov.i@mail.ru

³ Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences
71, Prospekt Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia; ph. (347) 2356022, e-mail: r121990@yandex.ru

Представлены результаты исследования эффективности разработанного авторами деэмульгатора для разрушения нефтяных эмульсий и показано, что минимальная остаточная доля воды для экспериментального реагента достигнута при концентрации 800 г/т (T=40 °C) и при 400 г/т (T=70 °C). По деэмульгирующей эффективности опытный образец не уступает промышленным образцам, поэтому может быть применен для разделения водонефтяных эмульсий. Полученный реагент, как и промышленные образцы, обладает ингибирующими свойствами; защитный эффект достигает 86% при концентрации 1%.

Ключевые слова: антикоррозионная активность; высоковязкие стойкие эмульсии смолистых нефтей; деэмульгаторы коллоидного типа; ингибирующая способность; неэлектролитные деэмульгаторы.

The article discusses a method of obtaining a demulsifier for the destruction of oil emulsions. The minimum residual fraction of water for the experimental reagent was achieved at a concentration of 800 g/t (T=40 °C) and at 400 g/t (T=70 °C). In terms of demulsifying efficiency, the prototype is not inferior to industrial samples, therefore, it can be used to separate water-oil emulsions at oil refineries. The resulting reagent, like industrial samples, has inhibitory properties, the protective effect reaches 86% at a concentration of 1%.

Key words: anticorrosive activity; colloidal type demulsifiers; inhibitory ability; highly viscous persistent emulsions of tarry oils; non-electrolyte demulsifiers.

Дата поступления 29.10.19

Подготовка нефти к переработке путем глубокого обезвоживания и обессоливания нефти в последние годы сопровождается увеличением доли вовлекаемых в переработку тяжелых высоковязких эмульсионных нефтей, требующих применения специальных технологических решений для разрушения стойких водонефтяных эмульсий. Из-за малой разности плотностей пластовой воды и нефти, высокой вязкости дисперсионной среды и повышенного содержания механических примесей - разрушение таких тяжелых высоковязких нефтей затруднено. Одним из вариантов решения этой проблемы является использование высокоэффективных реагентов-деэмульгаторов с высокой деэмульгирующей активностью.

К неэлектролитным деэмульгаторам относятся органические вещества (бензол, спирты, бензиновые фракции, керосин), которые растворяют эмульгаторы нефти и снижают при этом ее вязкость. Их используют главным образом в лабораторной и исследовательской практике. В промышленной технологии обезвоживания нефти данные деэмульгаторы не применяются из-за большого расхода и высокой стоимости, а также по причине сложности отделения от нефти после осаждения воды ¹.

Наибольшее применение в промышленности получили поверхностно-активные вещества коллоидного типа ^{2,3}, среди которых наиболее эффективными деэмульгаторами являются ПАВ с высокой поверхностной активностью, растворимые преимущественно в нефтяной фазе. Для разрушения водонефтяных эмульсий, стабилизированных твердыми частицами (бронирующими эмульгаторами), деэмульгатор должен иметь также и хорошие смачивающие свойства для переноса этих частиц в объем фазы.

Механизм разложения водонефтяных эмульсий методом обращения фаз заключается в том, что введенный гидрофильный эмульгатор проникает через асфальтово-смолистую оболочку глобул в воду, где он быстро распространяется и растворяется. Раствор эмульгатора в воде понижает поверхностное натяжение со стороны воды. В связи с этим, оболочка водяной частицы разрывается, и вода, охватывая частицу нефти и заворачивая оболочку вокруг нее, становится внешней средой, сливается с другими частицами воды, укрупняется и отделяется от нефти. Либо оболочка глобул

вдавливается в нее, то есть внутрь частицы воды в виде асфальтово-смолистой частицы, вокруг которой образуется непрочная оболочка из гидрофильного эмульгатора. Благодаря этому также создаются условия для слияния частиц воды ^{4,5}.

Таким образом, для деэмульгирования методом обращения фаз необходимо выбирать реагенты, обладающие гидрофильными свойствами, имеющие большую поверхностную активность, превышающую таковую у асфальтово-смолистых веществ, и образующие оболочки с низкой механической прочностью ⁶. Важным требованием к качеству деэмульгатора также является его инертность по отношению к металлам. По своим химическим свойствам неионогенные ПАВ полностью удовлетворяют этим требованиям, так как они не вступают в реакции с солями и кислотами, содержащимися в обводненной нефти ⁷. Но ПАВ, обладая хорошими моющими свойствами, смывают со стенок труб и оборудования нефтяные смолистые пленки и обнажают поверхность металла, которая корродирует под действием пластовой воды.

Целью данной работы являлся анализ эффективности разработанного нами деэмульгатора-ингибитора для обессоливания и обезвоживания высоковязких эмульсий смолистых нефтей с одновременной защитой нефтепромыслового оборудования от коррозии.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования являлась промышленная водонефтяная эмульсия Усинского месторождения, предоставленная сотрудниками сборного пункта скважинной продукции, дата отбора 15.08.2019 г.; физико-химические характеристики приведены в табл. 1.

Таблица 1
Физико-химические характеристики эмульсии

Плотность, кг/м ³ при 20 °С	959.6
Вязкость, мПа·с	2740.7
Содержание, % мас.	
Насыщенные углеводороды	41.25
Ароматические углеводороды	3.60
Смоли	13.95
Асфальтены	6.20
Вода	35.00

Как видно из таблицы, исследуемая эмульсия характеризуется значительным со-

держанием природных эмульгаторов-стабилизаторов — смол и асфальтенов.

В эксперименте использовались следующие реагенты: разработанный нами деэмульгатор-ингибитор, полученный по реакции фосфорилирования простого полиэфира на основе моно- и дипропиленгликолей с диметилфосфатом, с дальнейшим аминированием с триэтиламинном^{4, 5}; в качестве промышленных аналогов для сравнения использовались зарубежные деэмульгаторы Доуфакс-В1, Диссольтван-4411 и отечественный Интекс-720, характеристики которых представлены в табл. 2, 3.

Таблица 2
Основные показатели деэмульгатора Диссольтван-4411

Внешний вид	Желтоватая жидкость
Плотность при 20 °С, г/см ³	0.95±0.02
Температура застывания, °С	-36
Вязкость при 20 °С, мПа·с	25
Температура вспышки, °С	11
Значение pH (1% в дистиллированной воде при 20 °С)	9.0

Таблица 3
Основные показатели деэмульгатора Интекс-720

Внешний вид	Однородная жидкость от бесцветного до светло-коричневого цвета, допускается опалесценция
Плотность при 20 °С, г/см ³	0.900-0.960
Температура застывания, °С	-50
Вязкость кинематическая при 20 °С, мм ² /с	25-60
Массовая доля активной основы, %	48-52

Испытания деэмульгаторов проводилось на лабораторной установке (рис. 1).

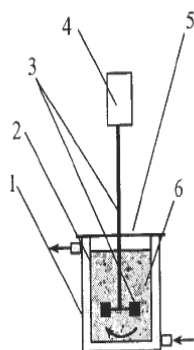


Рис. 1. Общий вид экспериментальной установки (деэмульсера) для приготовления и разрушения эмульсий: 1 — корпус рубашки; 2 — рубашка; 3 — турбинная мешалка; 4 — привод мешалки; 5 — крышка; 6 — водонефтяная эмульсия

Определение эффективности деэмульгатора-ингибитора коррозии проводили следующим образом. Пробу водонефтяной эмульсии в количестве 100 мл заливали в деэмульсер (рис. 1) и при периодическом перемешивании добавляли раствор исследуемого деэмульгатора. Обработанную деэмульгатором эмульсию перемешивали в течение 1 мин со скоростью 500 об/мин, а затем при непрерывном перемешивании, нагревали до температуры деэмульсации (40–70 °С) и выдерживали в течение 15 мин.

По истечении выдержки обработанную эмульсию из деэмульсера переливали в предварительно нагретый до заданной температуры отстойник, который помещали в стеклянный термостат. Через каждые 30 мин отмечали количество выделившейся воды.

После завершения отстаивания (не более 8 ч) отстойник вынимали из бани и пробу водонефтяной эмульсии осторожно переливали в делительную воронку соответствующего объема. После отстаивания пробы в течение 15 мин свободную воду медленно сливали из воронки в мерный цилиндр, а затем осторожно сливали 3-5 капель нефти в отдельную емкость, оставшуюся нефть в пробе переливали в бутылки объемом 150-200 мл и интенсивно взбалтывали, после чего пробу передавали на анализ остаточного содержания воды.

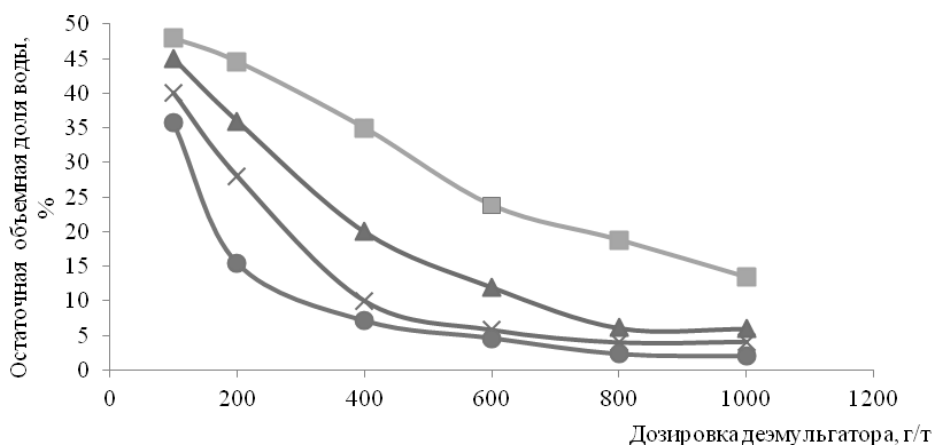
Содержание воды в нефти определяли в соответствии с ГОСТ 2477-2014 «Нефть и нефтепродукты. Метод содержания воды».

Обсуждение результатов

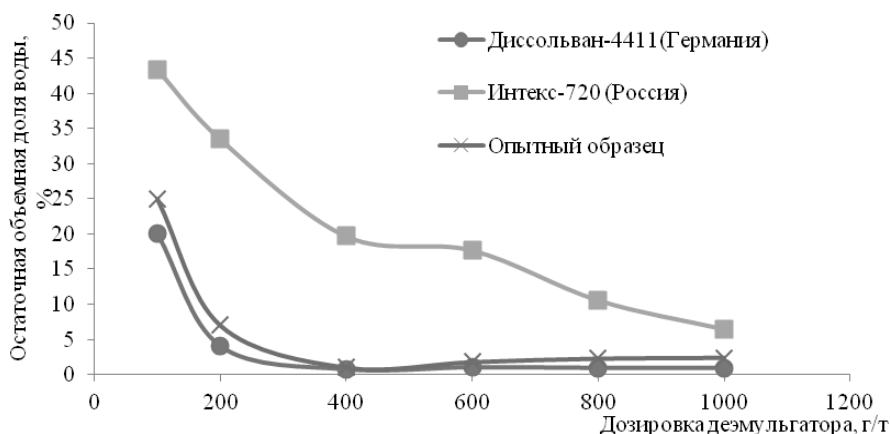
По полученным данным были построены зависимости остаточной доли воды от концентрации деэмульгатора при 40 и 70 °С (рис. 2).

Как видно из графиков, Интекс-720 не является эффективным деэмульгатором для данной водонефтяной эмульсии. Даже при высоких расходах и при повышении температуры он не обеспечивает полного разделения эмульсии. Для опытного образца при температуре 40 °С минимальное значение остаточной доли воды достигается при дозировке деэмульгатора 800 г/т, при 70 °С — 400 г/т. Аналогичная картина наблюдается для деэмульгаторов Доуфакс и Диссольтван. Такой расход объясняется достаточно высокой устойчивостью эмульсии.

Согласно динамике отделения воды (рис. 3) при температуре 40 и 70 °С, для деэмульгаторов Доуфакс и экспериментального реагента разделение начинается уже через 30 мин отстаивания. Для реагента Диссольтван характер кривой меняется при увеличении температуры, если при



а



б

Рис. 2. Зависимость остаточной доли воды от концентрации деэмульгатора: а — при $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$; б — при $T=70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ свободно выделившаяся вода появляется через 2 ч, то при $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ — через 30 мин.

При $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ для экспериментального реагента время практически полного разделения воды достигается через 4 ч после отстаивания, для Доуфакс-В1 и Интекс-720 это время составляет 5 ч. При увеличении температуры время разделения для вышесказанных трех деэмульгаторов составляет 4 ч, а для экспериментального — 3 ч. Интекс-720 характеризуется медленной динамикой водоотделения.

Такой большой расход деэмульгаторов объясняется значительным содержанием в нефти природных эмульгаторов-стабилизаторов смол и асфальтенов, которые способствуют образованию стойких водонефтяных эмульсий. Асфальтены являются главными составляющими стабилизаторов нефтяных эмульсий и они, концентрируясь на поверхности раздела фаз, образуют защитную пленку. Толщина граничных пленок, образованных асфальтеновой фракцией, составляет 800, они полимолекулярны и состоят из полярных веществ, на которых осаждаются минеральные и алифатические ве-

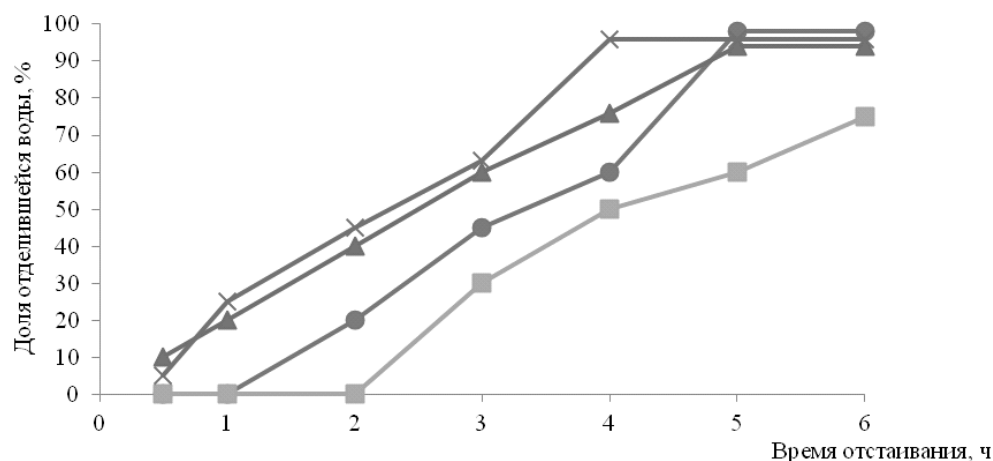
щества с длинной цепью. Качественная оценка асфальтенов и смол на свойства нефтяных эмульсий показана в табл. 4.

Содержание асфальтенов в Усинской нефти достигает 6.2%, что подтверждает образование очень стабильной эмульсии.

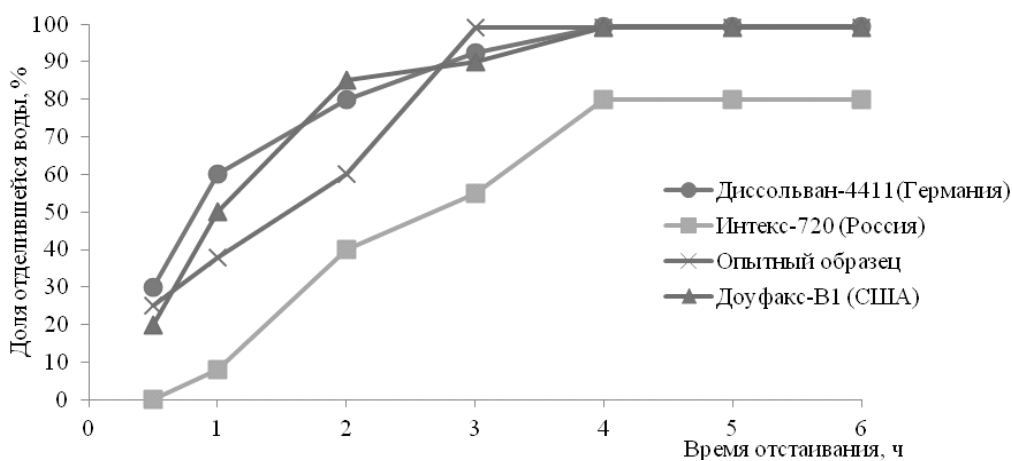
Помимо деэмульгирующих свойств, полученный деэмульгатор наряду с промышленными образцами является ингибитором коррозии, что видно из данных табл. 5.

Защитный эффект достигает 86% при 1%-ной концентрации опытного образца. Такое высокое значение, возможно, связано с эффектом синергизма, когда компоненты деэмульгатора взаимно усиливают ингибирующие свойства друг друга.

Таким образом, на примере эмульсии Усинского месторождения, характеризующейся высокой вязкостью и значительным содержанием природных стабилизаторов смол и асфальтенов, доказано что разработанный нами деэмульгатор проявляет высокую эффективность — минимальная остаточная доля воды для экспериментального реагента достигнута



а



б

Рис. 3. Динамика отделения воды при воздействии деэмульгаторов различных марок: а – при $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$, дозировка деэмульгаторов – 800 г/т ; б – при $T=70\text{ }^{\circ}\text{C}$, дозировка деэмульгаторов – 400 г/т .

Таблица 4

**Изменение свойств водонефтяных эмульсий
в зависимости от содержания асфальтенов и смол ⁸**

Содержание в нефти, %		Свойство эмульсии и ее межфазного адсорбционного слоя	
асфальтенов	смол	эмульсия	адсорбционный слой
0-0.01	0-0.9	нестабильная	подвижный
0.05-0.1	9-10	относительно стабильная	подвижный
0.7-2.4	5-12	стабильная	жесткий

Таблица 5

Результаты определения защитной способности деэмульгаторов

Концентрация, %	Защитная способность, %			
	Доуфакс-В1	Интекс-720	Диссольван-4411	Опытный образец
1	56.20	68.54	84.53	76.35
2	73.92	73.25	78.31	86.67
3	87.43	79.46	69.43	68.54
4	67.59	82.43	88.31	66.55
5	59.57	56.38	75.46	75.54

при концентрации 800 г/т (Т= 40 °С) и при 400 г/т (Т= 70 °С). По деэмульгирующей эффективности опытный образец не уступает промышленным образцам и может быть рекомендован для разделения водонефтяных

эмульсий на НПЗ. Полученный реагент, как и промышленные образцы, обладает также ингибирующими свойствами. Защитный эффект достигает 86% при концентрации 1%.

Литература

1. Мингазов Р.Р., Лужецкий А.В., Сладовская О.Ю. и др. Композиционный деэмульгатор для подготовки тяжелых высоковязких нефтей // ЭКСПОЗИЦИЯ НЕФТЬ ГАЗ.— 2011.— №1 (13).— С.15-18.
2. Федотов А.С., Федотова Н.Ф. Влияние деэмульгаторов на обезвоживание водонефтяных эмульсий Южно-Субботинского и коммунаровского месторождений // Вестник Оренбургского государственного университета.— 2010.— №2 (108).— С.154-157.
3. Очилов А.А., Кудратов М.А., Артыкова Р.Р. Изучения свойств деэмульгаторов используемых для разрушения эмульсий нефти // Современные материалы. Техника и Технология.— 2017.— Т.3.— С.62-68.
4. Рыскулова Г.Р., Ширяева Р.Н., Серебренников Д.В. Исследование состава асфальтенов высоковязких нефтей методом ИК-спектроскопии // Вестник Башкирского университета.— 2016.— Т.21, №4.— С.1055-1061.
5. Ягафарова С.Т., Ширяева Р.Н., Бадикова А.Д. Реагент комплексного действия на основе Лапрола 6003-2Б-18 для нефтедобычи // Горизонты и перспективы нефтехимии и органического синтеза.— Уфа: изд-во «Реактив», 2018.— С.225-226.
6. Рыскулова Г.Р., Ширяева Р.Н., Ягафарова С.Т., Бадикова А.Д. Оценка эффективности деэмульгатора на основе Лапрола при разрушении водонефтяных эмульсий // Современные технологии композиционных материалов.— Уфа, 2018.— С.209-210.
7. Цыганов Д.Г., Башкирцева Н.Ю. Исследование формирования водонефтяных эмульсий Каменного и Эм-Еганского нефтяных месторождений Ханты-Мансийского автономного округа // Вестник Казанского технологического университета.— 2014.— Т.17, №6.— С.242-246.
8. Mikula R.J., Munoz V.A. Characterization of Demulsifiers in Surfactants, Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry / Ed. by Schramm L.L.— Cambridge: Cambridge University Press, 2000.— Pp.51-78.

References

1. Mingazov R.R., Luzhetskiy A.V., Sladovskaya O.Yu. i dr. *Kompozitsionnyy deemul'gator dlya podgotovki tyazhelykh vysokovязkikh neftey* [Composite demulsifier for the preparation of heavy high-viscosity oils]. *Ekspozitsiya NEFT' GAZ* [Exposition Oil & Gas magazine], 2011, no.1(13), pp.15-18.
2. Fedotov A.S., Fedotova N.F. *Vliyaniye deemul-gatorov na obezvozhivaniye vodoneftnyanykh emul'siy Yuzhno-Subbotinskogo i kommunarovskogo mestorozhdeniy* [The effect of demulsifiers on the dehydration of water-oil emulsions of the South Subbotinsky and Kommunarovsky deposits]. *Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of the Orenburg State University], 2010, no.2(108), pp.154-157.
3. Ochilov A.A., Kudratov M.A., Artykova R.R. *Izucheniya svoystv deemul'gatorov ispol'zuyemykh dlya razrusheniya emul'siy nefti* [Studying the properties of demulsifiers used to break oil emulsions] *Sovremennyye materialy. Tekhnika i Tekhnologiya* [Modern Materials. Technique and Technology], 2017, vol.3, pp.62-68.
4. Ryskulova G.R., Shiryayeva R.N., Serebrennikov D.V. *Issledovaniye sostava asfal'tenov vysokovязkikh neftey metodom IK-spektroskopii* [The study of the composition of high viscosity oils asphaltenes by IR spectroscopy]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of Bashkir State University], 2016, vol.21, no.4, pp.1055-1061.
5. Yagafarova S.T., Shiryayeva R.N., Badikova A.D. *Reagent kompleksnogo deysviya na osnove Laprola 6003-2B-18 dlya nefte dobychi* [The reagent of complex action based on Laprol 6003-2B-18 for oil production]. *Gorizonty i perspektivy neftekhimii i organicheskogo sinteza* [Horizons and prospects of petrochemistry and organic synthesis], Ufa, Reaktiv Publ., 2018, pp.225-226.
6. Ryskulova G.R., Shiryayeva R.N., Yagafarova S.T., Badikova A.D. *Otsenka effektivnosti deemul'gatora na osnove Laprola pri razrushenii vodoneftnyanykh emul'siy* [Evaluation of the effectiveness of a demulsifier based on Laprol in the destruction of water-oil emulsions] *Sovremennyye tekhnologii kompozitsionnykh materialov* [Modern technologies of composite materials], Ufa, 2018, pp.209-210.
7. Tsyganov D.G., Bashkirtseva N.Yu. *Issledovaniye formirovaniya vodoneftnyanykh emul'siy Kamen-nogo i Em-Yeganskogo neftyanykh mestorozhdeniy Khanty-Mansiyskogo avtonomnogo okruga* [A study of the formation of water-oil emulsions of the Kamen-nyy and Em-Egan oil fields of the Khanty-Mansiysk Autonomous Okrug] *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2014, vol.17, no.6, pp.242-246.
8. Mikula R.J., Munoz V.A. [Characterization of Demulsifiers in Surfactants, Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry]. Ed. by Schramm L.L. Cambridge University Press, 2000, pp.51-78.

Л. С. Ершова, Т. П. Белова

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ БОРА ПРОМЫШЛЕННЫМИ АНИОНИТАМИ ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ, ИМИТИРУЮЩИХ ГЕОТЕРМАЛЬНЫЕ ТЕПЛОНОСИТЕЛИ В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения РАН
683002, г. Петропавловск-Камчатский, Северо-Восточное шоссе, д. 30, а/я 56;
тел. (4152) 495435, e-mail: nigtc@nigtc.ru

L. S. Ershova, T. P. Belova

RESEARCH OF BORON SORPTION BY INDUSTRIAL ANION EXCHANGERS FROM MODEL SOLUTIONS OF SIMULATING GEOTHERMAL HEAT CARRIERS IN DYNAMIC MODE

Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences
30, Severo-Vostochnoe Shosse Str., PO Box 56, 683002, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia;
ph. (4152) 495435, e-mail: nigtc@nigtc.ru

Геотермальные месторождения Камчатского края необходимо рассматривать не только как тепловые и энергетические ресурсы, но и как возможные источники химических соединений. Одним из таких химических элементов является бор. Наиболее перспективными для извлечения бора отмечаются Паужетское, Налычевское, Пущинское, Киреунское месторождения парогидротерм. В статье приводятся данные, полученные в результате экспериментальных исследований процесса сорбции борной кислоты с использованием промышленных ионитов КУ-2-8, АВ-17-8, ЭДЭ-10П, АН-31. Показано, что наиболее эффективным является метод последовательной двухступенчатой сорбции: 1 – удаление основной части катионов с использованием катионита КУ-2-8; 2 – извлечение борной кислоты с помощью слабоосновного анионита АН-31. Сорбционная емкость исследованных анионитов увеличивается в ряду: АВ-17-8 < ЭДЭ-10П < АН-31.

Ключевые слова: анионит; бор; борная кислота; геотермальные теплоносители; динамика сорбции; извлечение; комплексное использование; сорбционная емкость; сорбция; техногенные растворы.

Kamchatka geothermal fields should be considered not only as heat and energy resources, but also as possible sources of chemical compounds. Boron is one of such chemical elements. The Pautzhetskaya, Nalychevskoe, Pushchinskoe, Kireunskoe steam-hydrothermal deposits are the most promising for boron recovery. The data obtained as a result of experimental studies of boric acid sorption using industrial ion exchangers KU-2-8, AV-17-8, EDE-10P, AN-31 are given in the article. It was shown that the method of sequential two-stage sorption is the most effective: 1 – removal of the main part of cations using cation exchanger KU-2-8; 2 – boric acid recovery using weakly basic anion exchanger AN-31. The sorption capacity of the studied anion exchangers increases in the series: AV-17-8 < EDE-10P < AN-31.

Key words: anion exchange resin; boron; boric acid; geothermal heat carriers; dynamic of sorption; recovery; complex use; sorption capacity; sorption; technogenic solutions.

Бор и его соединения находят широкое применение в промышленности. Одним из источников бора является гидроминеральное сы-

рье, к которому относятся в том числе и термальные воды.

Содержание бора в гидротермах Камчатки варьирует в широких пределах: от единиц до сотен мг/л (1.3–200 мг/л).

Дата поступления 19.10.19

В НИГТЦ ДВО РАН на протяжении ряда лет продолжают исследования по извлечению бора из природного гидроминерального сырья промышленными, природными и модифицированными сорбентами ^{1–4}. Ранее получены сведения об эффективности извлечения борной кислоты из сепарата Паужетской ГеоЭС, где ее содержание достигает до 200 мг/л ^{1, 2}. На сорбцию борной кислоты конкурирующее действие оказывают хлорид-ионы, содержание которых в сепарате достигает 1000–1100 мг/л. Влияние сульфат-ионов менее значительно, их содержание обычно не превышает 80 мг/л ^{3, 4}.

Целью настоящей работы является исследование возможности последовательного применения промышленных ионитов для извлечения бора из геотермальных теплоносителей.

Материалы и методы исследования

Для проведения экспериментальных исследований был приготовлен модельный раствор, приближенный по содержанию борной кислоты и ионов натрия и хлорид-ионов к реальному сепарату Паужетской ГеоЭС. Модельные растворы готовили, растворяя в мерной колбе в дистиллированной воде навеску борной кислоты (х.ч) и навеску хлорида натрия NaCl (х.ч). Для доведения значения pH = 8.5, соответствующего значению pH техногенного раствора, использовали гидроксид натрия NaOH (х.ч).

Эксперименты проводили в двух вариантах: 1 – модельный раствор пропускали через сорбционную колонну с анионитом; 2 – модельный раствор сначала пропускали через колонку с катионитом КУ-2-8, затем через колонку с анионитом. Составы модельного раствора (1) и элюата после сорбции на КУ-2-8 (2) представлены в табл. 1.

Через колонки с высотой слоя 200 мм и диаметром 10 мм методом нисходящего потока пропускали растворы со скоростью 1 мл/мин. На выходе из колонок контролировали pH, содержание ионов натрия, хлорид-ионов и борной кислоты.

Содержание натрия определяли методом ионной хроматографии на жидкостном хроматографе LC-20 (Shimadzu), с использованием кондуктометрического детектора и хроматографической колонки Shodex IC YK-421 (Япония),

в качестве элюента использовали смесь, содержащую 5 ммоль/л винной кислоты, 1 ммоль/л дипиколоиновой кислоты, 24 ммоль/л борной кислоты. Кислотность растворов контролировали на иономере «Эксперт-001» с универсальным электродом ЭСК-10601/7 с точностью не ниже, чем ± 0.03 ед. pH.

Стандартизацию модельного раствора и элюатов по борной кислоте ⁵ проводили методом потенциометрического титрования, основанного на том, что в исследуемый борсодержащий раствор, доведенный предварительно до pH = 7.0, вводился маннит в качестве комплексообразователя, вследствие чего происходило соответствующее содержанию в исследуемом растворе борной кислоты понижение величины pH смеси, которая затем потенциометрически оттитровывалась раствором щелочи. Титр NaOH по бору предварительно устанавливался в аналогичных условиях по стандартному раствору борной кислоты (7337-96, C=1.03 г/дм³). Определение хлорид-ионов проводили argentометрически методом обратного титрования.

Всего было приготовлено шесть сорбционных колонок с анионитами. Масса каждого анионита составляла 10 г. Ионообменные смолы переводили в гидроксильную форму, для чего в динамическом режиме пропускали 10–15 колоночных объемов 2%-го NaOH, затем промывали смолу дистиллированной водой, до нейтральной реакции среды.

Результаты и их обсуждение

В работе использовали аниониты АВ-17-8, ЭДЭ-10П, АН-31, основные характеристики которых представлены в табл. 2.

Анионит АВ-17-8 – это широко применяющаяся в технологиях водоподготовки ионообменная смола, имеющая гелевую структуру ⁶. Она характеризуется высокой основностью и химической стойкостью. Матрица смолы АВ-17-8 представляет собой сополимер стирола и дивинилбензола, функциональные группы – триметиламмониевые основания.

Анионит ЭДЭ-10П выпускается промышленностью в виде красно-коричневых гранул неправильной формы ⁷. Впервые был синтезирован в СССР в 1950-х гг. ⁸ из мономеров этилендиамина и эпихлоргидрина. Функциональ-

Таблица 1

Состав модельного раствора (1) и элюата после сорбции на КУ-2-8 (2)

№ п/п	Название раствора	pH	Содержание компонентов, мг/л		
			H ₃ BO ₃	Na ⁺	СГ
1	1 – Модельный раствор	5.33	198±49.5	795±135	1240±87
2	2 – Элюат	1.46	198±49.5	3.33±0.57	1240±87

ные группы представлены вторичными и третичными аминогруппами алифатического ряда, а также четвертичными аммониевыми основаниями. Анионит АН-31 синтезируют подобно аниониту ЭДЭ-10П, но в присутствии аммиака.

При реализации процесса одноступенчатой сорбции модельный раствор №1 пропускали через аниониты. Выходная кривая для анионита АВ-17-8 имеет типичный S-образный вид, проскок по борной кислоте наступает сразу, уже в первой порции элюата обнаружено 16.8 мг/л борной кислоты, что составляет 8.5% от исходного содержания. Поглощение хлорид-ионов полностью происходит только в первых семи колоночных объемах, затем в элюате обнаруживаются хлорид-ионы в концентрации 100 мг/л и на этом уровне остается до конца эксперимента. Эксперимент был остановлен, когда концентрации борной кислоты на входе и на выходе в колонку сравнялись. Сорбционная емкость по борной кислоте составила 0.098 ммоль/г.

При проведении двухступенчатой сорбции на первом этапе модельный раствор № 1 пропускали через катионит КУ-2-8 в водородной форме, получая на выходе из колонки элюат, свободный от катионов. При этом pH раствора понижался с 5.33 до 1.46. Элюат направляли в колонку с анионитом. Емкость анионита АВ-

17-8 по борной кислоте увеличивалась в два раза и достигала значения 0.185 ммоль/г. Проскок борной кислоты наступал через 18 колоночных объемов.

В результате одноступенчатой сорбции с использованием анионита ЭДЭ-10П выходная кривая также имела S-образный вид, однако в средней части кривой наблюдался пологий участок (кривая 2, рис.1). Авторы связывают этот факт с возможным образованием тетраборатных комплексов $[B_4O_7(OH)_4]^{2-}$. Емкость анионита по борной кислоте 0.172 ммоль/г, что почти в два раза выше, чем у анионита АВ-17-8 в этих же условиях. При двухступенчатой сорбции на анионите ЭДЭ-10П емкость его по борной кислоте составляет 0.587 ммоль/г, что в 3.2 раза выше, чем сорбционная емкость анионита АВ-17-8 при двухступенчатой сорбции.

Наилучшие показатели получены при сорбции с использованием анионита АН-31. Форма выходной кривой при одноступенчатой сорбции имеет еще более вытянутый пологий участок в средней части S-образной кривой (кривая 3, рис.1). Его емкость по борной кислоте при одноступенчатой сорбции составляет 0.209 ммоль/г, а при двухступенчатой сорбции — 0.918 ммоль/г.

Таблица 2

Характеристика анионитов

№ п/п	Название сорбента	Основность	Функциональная группа	Динамическая обменная емкость, моль/м ³ , не менее
1	АВ-17-8	Сильноосновный	Четвертичные триметиламмониевые группы	700
2	АН-31	Слабоосновный	Вторичные и третичные алифатические аминогруппы	1280
3	ЭДЭ-10П	Промежуточная основность	Вторичные и третичные аминогруппы алифатического ряда и около 20% групп четвертичных аммониевых оснований	1000

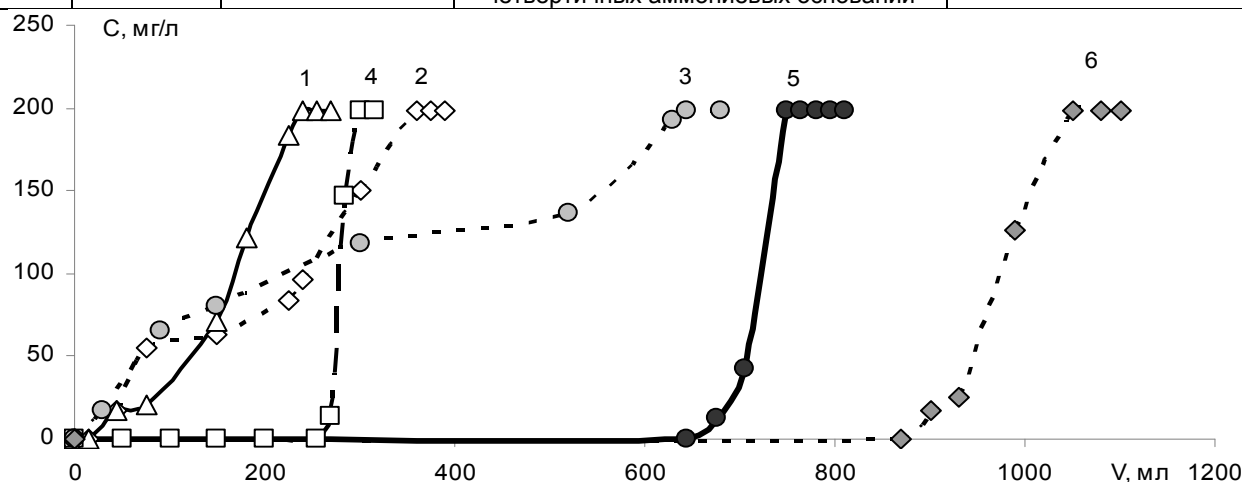


Рис. 1. Динамика сорбции борной кислоты анионитами из модельных растворов. Одноступенчатая сорбция: 1 — анионит АВ-17-8; 2 — ЭДЭ-10П; 3 — АН-31. Последовательная двухступенчатая сорбция: 4 — анионит АВ-17-8; 5 — ЭДЭ-10П; 6 — АН-31.

Термальные воды и техногенные растворы геотермальных станций следует рассматривать как возможные источники соединений бора. На основании проведенных экспериментальных исследований обосновано применение промышленных анионитов для извлечения борной кислоты. Представляется целесообраз-

ным реализация последовательной двухступенчатой сорбции: 1 — удаление основной части катионов с использованием катионита КУ-2-8; 2 — извлечение борной кислоты с помощью слабоосновного анионита АН-31. Сорбционная емкость исследованных анионитов увеличивается в ряду: АВ-17-8 < ЭДЭ-10П < АН-31.

Литература

1. Белова Т.П. Использование сорбционных методов для очистки отработанных термальных вод // Естественные и технические науки.— 2013.— №6(68).— С.212-216.
2. Belova T.P. Experimental studies in the sorptive extraction of boron and lithium from thermal waters // Journal of Volcanology and Seismology.— 2017.— Т.11, №2.— С.136-142.
3. Belova T.P., Ershova L.S., Ratchina T.I. Boron recovery from separate of Pauzhetskaya geothermal station based on modified zeolites of Yagodninsky deposit of Kamchatka // В сборнике: 2nd International Geothermal Conference, GEOHEAT2018 electronic publishing. Сер. «IOP Conference Series: Earth and Environmental Science», 2019.— С.012031.
4. Белова Т.П., Ершова Л.С. Влияние сульфат и хлорид-ионов на сорбцию борной кислоты из сепарата Паужетской ГеоЭС модифицированным цеолитом // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал).— 2018.— №S57.— С.354-360.
5. Немодрук А.А., Каралова З.К. Аналитическая химия бора.— М.: Наука, 1964.— 283 с.
6. Винницкий В.А., Чугунов А.С., Нечаев А.Ф. Сорбция борной кислоты гидроксильной формой высокоосновного анионита АВ-17-8 и направление модернизации систем спецводоочистки АЭС // Успехи в химии и химической технологии.— 2013.— Т.27, №6.— С.84-87.
7. Ковалева О.В., Азарных Л.Н., Славинская Г.В. Исследование физико-химических свойств анионита ЭДЭ-10П // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия «Физико-химические проблемы строительного материаловедения».— 2009.— Вып.2.— С.87-90.
8. Иванов В.А., Горшков В.Н. 70 лет истории производства ионообменных смол // Сорбционные и хроматографические процессы.— 2006.— Т.6, вып.1.— С.5-31.

References

1. Belova T.P. *Ispol'zovanie sorbcionnykh metodov dlya ochistki otrabotannykh termal'nykh vod* [The use of sorption methods for purification of waste thermal waters]. *Estestvennye i tekhnicheskie nauki* [Natural and technical sciences], 2013, no.6(68), pp.212-216.
2. Belova T.P. [Experimental studies in the sorptive extraction of boron and lithium from thermal waters]. *Journal of Volcanology and Seismology*, 2017, vol.11, no.2, pp.136-142.
3. Belova T.P., Ershova L.S., Ratchina T.I. [Boron recovery from separate of Pauzhetskaya geothermal station based on modified zeolites of Yagodninsky deposit of Kamchatka]. *Proc. of 2nd International Geothermal Conference, GEOHEAT2018 electronic publishing. «IOP Conference Series: Earth and Environmental Science»*, 2019, p.012031.
4. Belova T.P., Ershova L.S. *Vliyanie sul'fat i khlorid-ionov na sorbtsiyu bornoj kisloty iz separata Pauzhetskoj GeoES modifitsirovannym tseolitom* [Sulfate and chloride-ions influence on boric acid sorption from separate of pauzhetskaya geothermal station by modified zeolite]. *Gornyy informatsionno-analiticheskii byulleten' (nauchno-tekhnicheskij zhurnal)* [Mining informational and analytical bulletin (scientific and technical journal)], 2018, no.S57, pp.354-360.
5. Nemodruk A.A., Karalova Z.K. *Analiticheskaya khimiya bora* [Analytical chemistry of boron]. Moscow, Nauka Publ., 1964, 283 p.
6. Vinnitskii V.A., Chugunov A.S., Nechaev A.F. *Sorbtsiya bornoi kisloty gidroksil'noi formoi vysokoosnovnogo anionita AV-17-8 i napravlenie modernizatsii sistem spetsvodoochistki AES* [Sorption of boric acid by hydroxyl form strongly basic anion exchange resin AV-17-8 and the direction of special water treatment systems modernization]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii* [Advances in Chemistry and Chemical Technology], vol.27, no.6, pp.84-87.
7. Kovaleva O.V., Azarnykh L.N., Slavinskaya G.V. *Issledovanie fiziko-khimicheskikh svoystv anionita EDE-10P* [Investigation of the physicochemical properties of EDE-10P anion exchange resin] *Nauchnyi vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo stroitel'nogo universiteta. Seriya «Fiziko-khimicheskie problemy stroitel'nogo mashinostroyeniya»* [Scientific Herald of the Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering. Series «Physico-chemical problems of building materials science»], 2009, is.2, pp.87-90.
8. Ivanov V.A., Gorshkov V.N. *70 let istorii proizvodstva ionoobmennyykh smol* [70 years of the history of the production of ion-exchange resins] *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy* [Sorption and chromatographic processes], 2006, vol.6, no.1, pp.5-31.

Л. Солиев (д.х.н., проф.)¹, И. М. Борисов (д.х.н., проф., зав. каф.)²,
А. А. Набиев (асп.)², Дж. М. Мусоджонова (к.х.н., доц.)¹, И. И. Джаборов (асс.)¹

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ K,Ca//SO₄,CO₃,F-H₂O ПРИ 25 °C

Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни,
кафедра общей и неорганической химии

733740, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки 21, тел. 992 (37) 2241383,

e-mail: soliev.lutfullo@yandex.com, musojonova-j@mail.ru

Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, кафедра химии
450000, г. Уфа, ул. Октябрьской революции, 3-а, тел. (347) 2729034, e-mail: borisovIM@yandex.ru,
azamjon.94@inbox.ru

L. Soliev¹, I. M. Borisov², A. A. Nabiev², Dzh.M. Musodzhonova¹, I. I. Dzhaborov¹

PHASE-EQUILIBRIUM IN THE SYSTEM K, Ca // SO₄, CO₃, F-H₂O AT 25 °C

Tajik State Pedagogical University named S. Aini

121, Prospekt Rudaki Str., 733740, Dushanbe, Republic of Tajikistan,

e-mail: soliev.lutfullo@yandex.com, musojonova-j@mail.ru

Bashkir State Pedagogical University n. a. M. Akmulla

3a, Oktyabrskoi Revolyutsii Str., 450008, Ufa, Russia, e-mail: borisovIM@yandex.ru, azamjon.94@inbox.ru

Рассматриваются результаты определения фазовых равновесий на геометрических образах приведенной системы с последующим построением ее фазовой диаграммы методом трансляции. Метод перевода следует из принципа совместности структурных элементов n и $n+1$ компонентных систем на одной диаграмме. Это позволяет прогнозировать фазовые равновесия в $n+1$ -компонентной системе на основе данных о фазовых равновесиях в n -компонентных системах и строить их фазовую диаграмму. Установлено, что исследуемая система при 25 °C характеризуется наличием 5 невариантных точек, 16 моновариантных кривых и 18 дивариантных полей.

Key words: дивариантное поле; метод трансляции; моновариантная кривая; невариантная точка; фазовая диаграмма; фазовые равновесия.

Realization of technological processes of obtaining inorganic salts from natural mineral raw materials or purification of industrial effluents from salts is associated with the implementation of physical and chemical processes in multicomponent systems¹.

The analysis of existing methods of research of multicomponent systems and their comparison with the translation method shows that the translation method is the most optimal for these purposes. The translation method follows from the principle of compatibility of structural elements n and $n+1$ of component systems in one diagram. This makes it possible to predict phase equilibria in the $n+1$ component system on the basis of data on phase equilibria in the n component systems and to plot their phase diagram. It is found that the system under study at 25 °C is characterized by the presence of 5 nonvariant points, 16 monovariant curves and 18 divariant fields.

Key words: constitutional diagram; divariant fields; monovariant curve; multicomponent system; nonvariant point, phase composition; phase identification; solids, translation method.

As a rule, in such systems, the influence of salts on mutual solubility is possible, phase equilibria become diverse, the composition of the precipitating solid phase changes.

The most frequently experimentally studied three-component systems containing a solvent and different salt. The research of systems with the number of components more than three of

Дата поступления 01.08.19

them meet with additional difficulties (identification of equilibrium solid phases, construction of diagrams of the state, high material costs and time resources) of the experiment.

The work ²⁻⁴ describes in more detail the difficulties of visualization of phase equilibria in multicomponent systems, the component content of which is higher than three. Therefore, most researchers study systems with no more than four components.

In this paper, using the translation method ⁵⁻⁸ for the first time studied this particular five-component system, which is a necessary step for further study of six-component systems. Like this work has peculiarity and scientific novelty, as it serves as a theoretical basis for the technology of processing of multicomponent real objects in the form of sulfates, carbonates and fluorides of potassium and calcium.

Research methods

In this article firstly research dealt a five-component system $K, Ca // SO_4, CO_3, F-H_2O$ at 25 °C. For the theoretical study of this system, the method of translation is applied, the essence of which is as follows:

The studied five-component system is presented as a combination of such four-component systems as $K_2SO_4-K_2CO_3-KF-H_2O$; $CaSO_4-CaCO_3-CaF_2-H_2O$; $K, Ca // SO_4, F-H_2O$; $K, Ca // SO_4, CO_3-H_2O$ and $K, Ca // CO_3, F-H_2O$, which are described in articles ⁹.

In turn, the description of these four-component systems is based on the experimental data of the corresponding three-component systems ^{10,11}. During the use of translation method, the principle of compatibility of structural elements of n and $n+1$ -component systems in one diagram [8.9] is realized. Than on the base predicting phase equilibria in $n+1$ component system and plotting its phase diagram basis of data on phase equilibria in n component systems. The translation method was used as an effective method in ^{12,13}.

Results and its discussion

Physico-chemical properties of the studied five component system $K, Ca // SO_4, CO_3, F-H_2O$ are obtained by the corresponding translation of data on phase equilibria at non-invariant points of the following four component systems: $K_2SO_4-K_2CO_3-KF-H_2O$; $CaSO_4-CaCO_3-CaF_2-$

H_2O ; $K, Ca // SO_4, F-H_2O$; $K, Ca // SO_4, CO_3-H_2O$ and $K, Ca // CO_3, F-H_2O$ ⁹.

Figure 1 shows the «Disclosure» of the salt part of the phase equilibrium diagram of the five-component system $K, Ca // SO_4, CO_3, F-H_2O$ at 25 °C at the level of the four-component composition. In the fig. 1 positions of geometrical images of the diagram (points, curves, fields) are schematically plotted ^{14,15}, without linking them to the coordinate skeleton. However, at the same time, sufficient information content of the constructed diagram is preserved: the total number of geometric images and their mutual arrangement, according to the basic principles of physical and chemical analysis and the Gibbs phase rule.

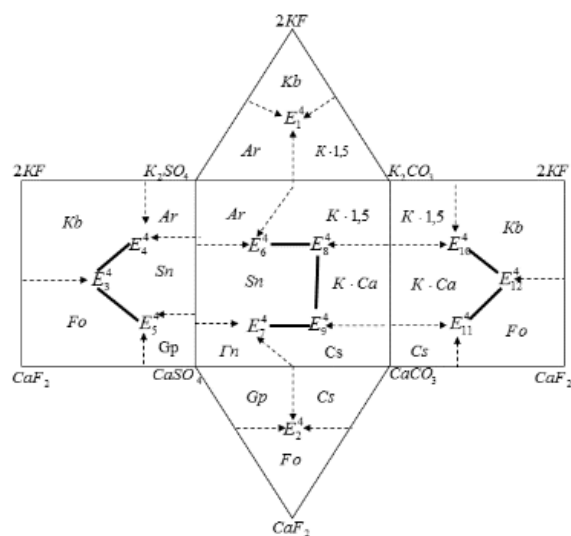


Fig. 1. Schematic diagram of the phase equilibrium of the system $K, Ca // SO_4, CO_3, F-H_2O$ at 25 °C at the level of the four-component composition as a «Disclosure» of the prism, built by translation.

In figure 1, and below in the text are taken following meaningful symbols ^{10, 11}:

- Ar – Arcanite K_2SO_4 ;
- Kb – carobititis KF ; $K \cdot 1.5-K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$;
- Cs – Calcite $CaCO_3$;
- Fo – Fluorite CaF_2 ; $K-Ca-K_2CO_3-CaCO_3$;
- Sn – syngenite $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$;
- Gp – gypsum $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

The letter E denotes a non-invariant point, the upper index of which denotes the multiplicity (component) of the system, and the lower index the ordinal number of the point.

In order to use the constructed diagram as a basis (matrix) for drawing on it the elements of the structure of the system under study at the level of five-component composition (according to the principle of compatibility ⁸), which are formed during the translation of geometric

images of the level of four-component composition, it is necessary to combine identical crystallization fields. After completion of this operation, we obtain a schematic diagram^{14, 15} of the isotherm at 25 °C for the system K,Ca//SO₄,CO₃,F-H₂O, which is shown in fig. 2.

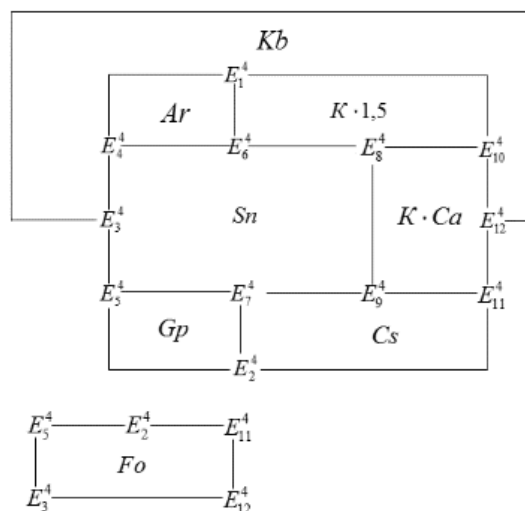
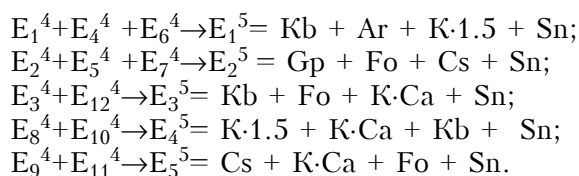


Fig. 2. The salt part of the schematic diagram of phase equilibria in the system K,Ca//SO₄, CO₃, F-H₂O at 25 °C at the level of four-component composition.

This schematic diagram shows that the translation of non-invariant points from the level of three-component composition to the level of four-component composition produces 12 non-invariant points, 22 monovariant curves, 8 divariant fields, which differ in the chemical nature of the components and phases involved in equilibrium processes (specific compounds are shown in fig. 2).

Stream nonvariant points-level four-part composition on the level pathcomponents composition gives the following nonvariant point of this level component with the set of equilibrium solid phases:



As you can see, of the five nonvariant points level pathcomponents composition of two (E_3^5 - E_5^5) formed by a triangular cross-cutting and three (E_1^5 - E_2^5) as a result of bilateral pass-through broadcast¹⁴. On the basis of the data obtained, in compliance with the basic principles of physical and chemical analysis and the Gibbs phase rule, a schematic¹⁵ phase diagram of the

system K,Ca//SO₄,CO₃,F-H₂O at 25 °C, which is shown in fig. 3.

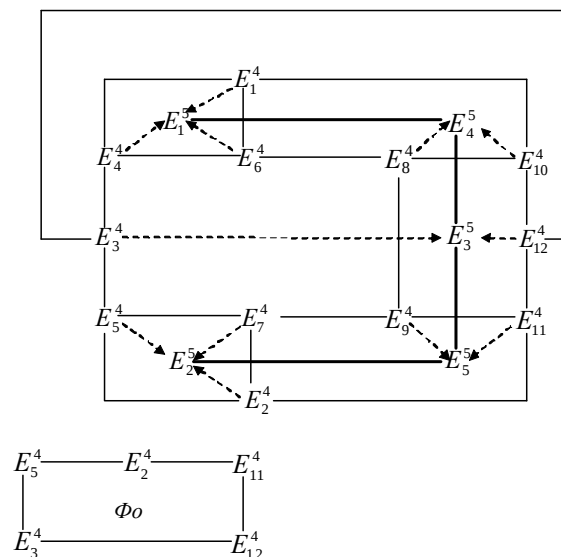
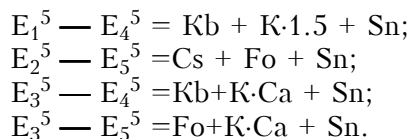


Fig. 3. The salt part of the schematic diagram of phase equilibria in the K,Ca//SO₄,CO₃,F-H₂O at 25 °C at the level of a five-component composition.

The analysis of the constructed diagram shows that the system under study at 25 °C is characterized by the presence of 5 non-invariant points (equilibrium of three phases), 16 monovariant curves (equilibrium of two phases) and 18 divariant fields (one phase). From 16-and monovariant curves 12 are formed as a result of translation of nonvariant points of level of five-component structure (on the diagram they are designated by dashed lines, and directions of translation-point lines). The phase composition of precipitation characteristic of these monovariant curves is identical to the phase composition of the corresponding translatable Quad nonvariant points (tab.1).

Four monovariant curves are between nonvariant points level pathcomponents composition. They are marked by thick solid lines and are characterized by the following phase composition of precipitation:



Divariant fields are formed as a result of translation of monovariant curves of the level of four-component composition. Their list and contours on the diagram are given in the tab. 2.

Table 1

**Phase composition of the nonvariant points of the system K,Ca//SO₄,CO₃,F-H₂O at 25 °C
at the level of the four-component composition**

Nonvariant points	Phase composition of precipitation	Nonvariant points	Phase composition of precipitation
System K ₂ SO ₄ -K ₂ CO ₃ -KF-H ₂ O		System K,Ca //SO ₄ ,CO ₃ -H ₂ O	
E ₁ ⁴	Kb + Ar + K·1.5	E ₆ ⁴	Ar + K·1.5 + Sn
System CaSO ₄ -CaCO ₃ -CaF ₂ -H ₂ O		E ₇ ⁴	Gp + Cs + Sn
E ₂ ⁴	Gp + Cs + Fo	E ₈ ⁴	
System K,Ca //SO ₄ ,F-H ₂ O		E ₉ ⁴	K·Ca + Cs + Sn
E ₃ ⁴	Kb + Fo + Sn	System K,Ca //CO ₃ ,F-H ₂ O	
E ₄ ⁴	Kb + Ar + Sn	E ₁₀ ⁴	K·1.5 + Kb + K·Ca
E ₅ ⁴	Fo + Gp + Sn	E ₁₁ ⁴	K Cs + Fo + K·Ca
		E ₁₂ ⁴	Kb + Fo + K·Ca

Table 2

**The list and contours of the divariant fields
of the system K,Ca//SO₄,CO₃,F-H₂O at 25 °C, found by the translation method**

Solid phases of divariant fields	The contours of the fields in the diagram (Fig.3)	Solid phases of divariant fields	The contours of the fields in the diagram (Fig.3)
Ar+Kb		K·1.5+ Sn	
Ar+K·1.5		Sn +Cs	
K·1.5+Kb		K·1.5+K·Ca	
Gp+Fo		K·Ca+ Sn	
Gp+Cs		K·Ca+Cs	
Fo+Cs		K·Ca+Kb	
Sn+Fo		K·Ca+Fo	
Fo+ Sn		Ar+ Sn	

The analysis of the constructed diagram of phase equilibria of the system $K, Ca // SO_4, CO_3, F-H_2O$ at 25 °C shows that in the formation of its geometric images, from 8 individual equilibrium phases, the most part is taken by the syngenite (Sn) $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$. This indicates that the field of its crystallization, under the given conditions, occupies a significant part of the studied system. Figure 4 shows a fragment of the constructed diagram of phase equilibria in the region of syngenite paragenesis with other equilibrium solid phases.

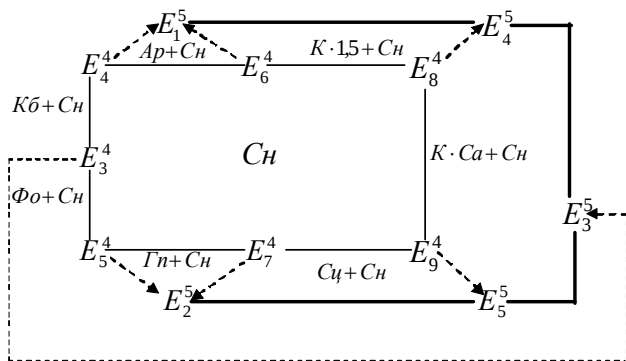


Fig. 4. Fragment of schematic diagram of phase equilibria of system $K, Ca // SO_4, CO_3, F-H_2O$ at 25 °C in the region of syngenite paragenesis ($K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$) with other phases.

In total, the system $K, Ca // SO_4, CO_3, F-H_2O$ at 25 °C is characterized by the following number of geometric images (divariant fields, monovariant curves, non-invariant points) at the levels of four-component (A) and five-component (B) composition:

Geometric sort	The functionality of the system	
	A	B
Divariant fields	8	18
Monovariant curves	18	16
Non-invariant points	12	5

On the base of given, we can concluded that the above factors should be taken into account in the development of modern technologies for the production of individual salts from minerals, as well as in the treatment of multi-component industrial salt-con.

Литература

1. Мазунин С. А., Чечулин В. Л. Высаливание как физико-химическая основа малоотходных способов получения фосфатов калия и аммония. — Пермь: Изд-во Перм. гос. нац. исслед. ун-та, 2012. — 114 с.
2. Мазунин С.А., Чечулин В.Л. О плоскости составов невариантных и моновариантных растворов, их показателя преломления в многокомпонентных водно-солевых системах // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 2015. — Т. 58, №3. — С.42-44.
3. Чечулин В.Л., Мазунин С.А. О плоскостности моно- и невариантных равновесий как коллигативном свойстве многократно насыщенных водных растворов // ЖОХ. — 2012. — Т.82, №2. — С.202-204.
4. Мазунин С. А. Основы физико-химического анализа. Часть 2. Многокомпонентные водно-солевые системы. — Пермь: Изд-во ПГУ, 2000. — 252 с.
5. Азизов Б.С., Сафиев Х. С., Рузиев Д. Р. Комплексная переработка отходов производства алюминия. — Душанбе: Изд. «Эр-Граф», 2005. — 149 с.
6. Солиев Л., Джумаев М.Т., Икбол Г., Джаббаров Б.Б. Растворимость в системе $Na, Ca // CO_3, HCO_3-H_2O$ при 25 °C // Журнал неорганической химии. — 2017. — Т.62, №9. — С.1254-1259.

References

1. Mazunin S. A., Chechulin V. L. *Vysalivaniye kak fiziko-khimicheskaya osnova malootkhodnykh sposobov polucheniya fosfatov kaliya i ammoniya* [Salting out as the physicochemical basis of low-waste methods for producing potassium and ammonium phosphates]. Perm, Publishing House Perm. state nat. researched University, 2012, 114 p.
2. Mazunin S.A., Chechulin V.L. *O ploskosti sostavov nonvariantnykh i monovariantnykh rastvorov, ikh pokazatelya prelomleniya v mnogokomponentnykh vodno-solevykh sistemakh* [On the plane of compositions of invariant and monovariant solutions, their refractive index in multicomponent water-salt systems]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [News of higher educational institutions. Series Chemistry and Chemical Technology], 2015, vol.58, no.3, pp.42-44.
3. Chechulin V.L., Mazunin S.A. [Planarity of mono- and non-variant equilibria as the colligative property of multicomponent saturated water solutions]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2012, vol.82, no.2, pp.199-201.
4. Mazunin S. A. *Osnovy fiziko-khimicheskogo analiza. Chast' 2. Mnogokomponentnyye vodno-solevyye sistemy* [Fundamentals of physico-chemical analysis. Part 2. Multicomponent salt-water systems]. Perm, Publishing House of PSU, 2000, 252 p.

7. Солиев Л. Прогнозирование фазовых равновесий в многокомпонентной системе морского типа методом трансляции (кн. 2).— Душанбе: Шучойён, 2011.— 247 с.
8. Солиев Л., Худоёрбекова З.П., Низомов И.М. Фазовые равновесия системы K_2SO_4 - K_2CO_3 - $KHCO_3$ - H_2O при 25 °C // Доклады Академии наук Республики Таджикистан.— 2016.— Т.59, №5-6.— С.236-240.
9. Солиев Л., Худоёрбекова З.П., Набиев А.А. Фазовые равновесия системы $K, Ca//SO_4, CO_3$ - H_2O при 25 °C // Вестник Педагогического университета.— 2015.— №2-1 (63).— С.23-27.
10. Здановский А.Б. и др. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Том 1. Трехкомпонентные системы.— М.-Л.: ГНТИХЛ, 1953.— 672 с.
11. Здановский А.Б. и др. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Том 2. Четырехкомпонентные и более сложные системы.— М.-Л.: ГНТИХЛ, 1954.— 595 с.
12. Tursunbadalov S., Soliev L. Crystallization and dissolution in multicomponent water-salt systems // Journal of Chemical and Engineering Data.— 2017.— Т.62, №10.— С.3053-3063.
13. Tursunbadalov S., Soliev L. Phase equilibria in the quinary $Na, K//SO_4, CO_3, HCO_3$ - H_2O system at 75 °C // Journal of Solution Chemistry.— 2015.— Т.44, №8.— С.1626-1639.
14. Солиев Л. Фазовые равновесия в системе $Na, K, Mg, Ca//SO_4, Cl$ - H_2O при 50 °C в области кристаллизации астраханита // Журнал неорганической химии.— 2013.— Т.58, №5.— С.663-667.
15. Авлоев Ш.Х., Солиев Л. Фазовые равновесия в системе $Na, K//SO_4, CO_3, F$ - H_2O при 25 °C // Журнал неорганической химии.— 2007.— Т.52, №10.— С.1714-1718.
5. Azizov B.S., Safiev H.S., Ruziev D.R. *Kompleksnaya pererabotka otkhodov proizvodstva alyuminiya* [Integrated processing of aluminum production wastes]. Dushanbe, Er-Graf Publ., 2005, 149 p.
6. Soliev L., Dzhamayev M.T., Ikbol G., Dzhabborov B.B. [Solubility in the $Na, Ca//CO_3, HCO_3$ - H_2O system at 25 °C]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, vol.62, no.9, pp.1245-1251.
7. Soliev L. *Prognostirovaniye fazovykh ravnovesiy v mnogokomponentnoy sisteme morskogo tipa metodom translyatsii (kniga 2)* [Prediction of phase equilibria in a multicomponent system of the marine type by the translation method (book 2)]. Dushanbe, Shuchoyen Publ., 2011, 247 p.
8. Soliev L., Khudoyorbekova Z.P., Nizomov I.M. *Fazovyie ravnovesiya sistemy K_2SO_4 - K_2CO_3 - $KHCO_3$ - H_2O pri 25 °C* [Phase equilibria of the K_2SO_4 - K_2CO_3 - $KHCO_3$ - H_2O system at 25 °C]. *Doklady Akademii nauk Respubliki Tadzhikistan* [Reports of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan], 2016, vol.59, no.5-6, pp.236-240.
9. Soliev L., Khudoyorbekova Z.P., Nabiev A.A. *Fazovyie ravnovesiya sistemy $K, Ca//SO_4, CO_3$ - H_2O pri 25 °C* [Phase equilibria of the $K, Ca//SO_4, CO_3$ - H_2O system at 25 °C]. *Vestnik Pedagogicheskogo universiteta* [Bulletin of the Pedagogical University], 2015, no.2-1(63), pp.23-27.
10. Zdanovsky A.B. et al. *Spravochnik eksperimental'nykh dannykh po rastvorimosti mnogokomponentnykh vodno-solevykh sistem. Tom 1. Trekhkomponentnyye sistemy* [Handbook of experimental data on the solubility of multicomponent water-salt systems. Volume 1. Three-component systems]. Moscow-Leningrad, GNTIHL Publ., 1953, 672 p.
11. Zdanovsky A.B. et al. *Spravochnik eksperimental'nykh dannykh po rastvorimosti mnogokomponentnykh vodno-solevykh sistem. Tom 2. Chetyrekhkomponentnyye i boleye slozhnyye sistemy* [Handbook of experimental data on the solubility of multicomponent water-salt systems. Volume 2. Four-component and more complex systems]. Moscow-Leningrad, GNTIHL Publ., 1954, 595 p.
12. Tursunbadalov S., Soliev L. [Crystallization and dissolution in multicomponent water-salt systems]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2017, vol.62, no.10, pp.3053-3063.
13. Tursunbadalov S., Soliev L. [Phase equilibria in the quinary $Na, K//SO_4, CO_3, HCO_3$ - H_2O system at 75 °C]. *Journal of Solution Chemistry*, 2015, vol.44, no.8, pp.1626-1639.
14. Soliev L. [Phase equilibria in the $Na, K, Mg, Ca//SO_4, Cl$ - H_2O system at 50 °C in the astrakhanite crystallization region]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, vol.58, no.5, pp.585-589.
15. Avloev Sh.Kh., Soliev L. [Phase equilibria in the $Na, K//SO_4, CO_3, F$ - H_2O system at 25 °C]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, vol.52, no.10, pp.1612-1616.