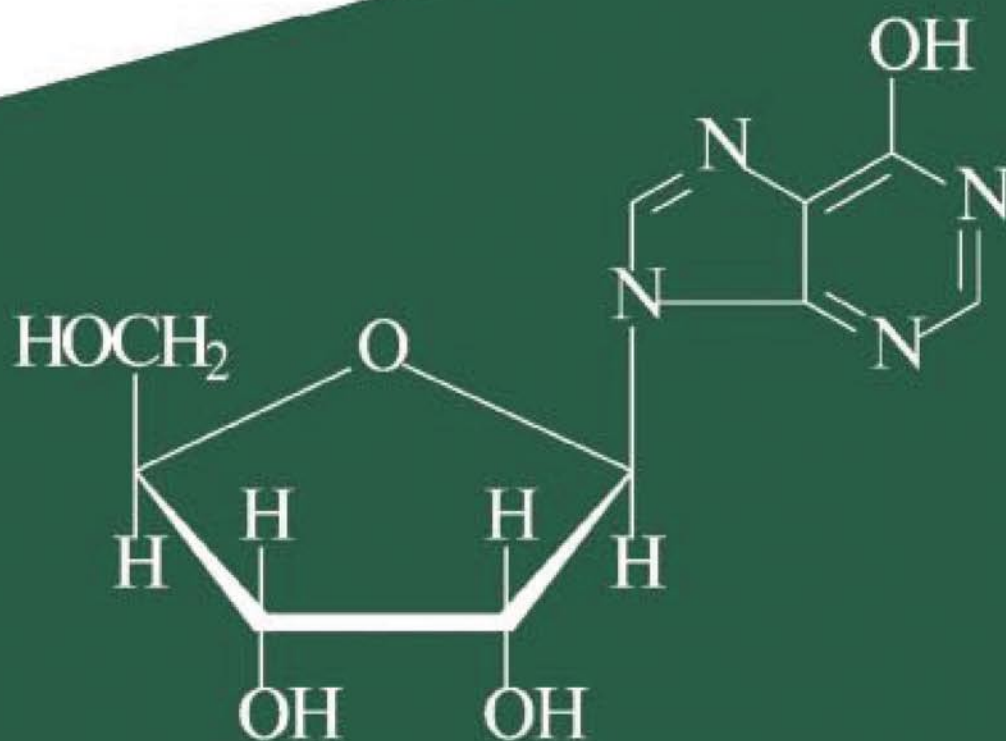




ISSN 0869-8406

БАШКИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ



Том 28 №4 2021

БАШКИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Основан в 1993 г.

Выходит 4 раза в год

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

ИЗДАТЕЛЬ: ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

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

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

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

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

РЕДКОллеГИЯ

НАТАЛИНИ Бенедетто – профессор Университета Перуджа, Италия

ИЛИШ Иштван – руководитель института фармацевтического анализа Университета Сегед, Венгрия

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

РЕДАКЦИЯ

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

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

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

Журнал распространяется по подписке.

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

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

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

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

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

Сайт журнала: **www.bcj.rusoll.net**.

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

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

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

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

Подписано в печать 20.12.2021. Формат 60x84¹/8. Усл. печ. л. 13,5. Тираж 500 экз. Заказ №187.

Содержание

Contents

- | | | |
|--|----|--|
| Борис Константинович Марушкин.
К 100-летию со дня рождения | 5 | Professor B. K. Marushkin.
To 100 th Anniversary of the Birth |
| Мамедбейли Э. Г., Аюбов И. Г.,
Исмайлова С. В., Гаджиева Г. Э.
Диеновая конденсация
на основе диенофилов алленового ряда | 9 | Mammadbayli E. H., Ayyubov I. H.,
Ismayilova S. V., Hajiyeve G. E.
Diene Condensation Based
on Dienophiles of Allenic Series |
| Нуриахметова З. Ф., Торосян С. А., Гималова Ф. А.
Биологически активные производные гидразидов
N-замещенных
4H-тиено[3,2-b]пиррол-5-карбоновой кислоты | 16 | Nuriakhmetova Z. F., Torosyan S. A., Gimalova F. A.
Bioactive Derivatives of Hydrazides
N-Substituted
4H-Thieno[3,2-b]Pyrrol-5-Carboxylic Acid |
| Габдуллин А. М., Кадикова Р. Н., Рамазанов И. Р.
Селективный синтез (Z)-аллиаминов
с помощью восстановления замещенных
третичных пропаргиламинов под действием
комплексов низковалентного ниобия | 23 | Gabdullin A. M., Kadikova R. N., Ramazanov I. R.
Selective Synthesis of (Z)-Alliamines
by Reduction of Substituted Tertiary
Propargylamines Under The Action
of Complexes of Low-Valent Niobium |
| Абдрахманов И. Б., Лузина М. С.,
Шарафутдинов В. М., Минибаяв А. С.
Амино-перегруппировка Кляйзена
N-(1-метил-2-бутенил)анилина,
катализируемая неорганическими кислотами | 31 | Abdrakhmanov I. B., Luzina M. S.,
Sharafutdinov V. M., Minibaev A. S.
Mineral Acid-Catalyzed
N-(1-Methyl-2-Butenyl)Aniline
Amino-Claisen Rearrangement |
| Файзуллина Л. Х., Халилова Ю. А.,
Бадикова А. Д., Салихов Ш. М., Валеев Ф. А.
Особенности присоединения кротонала
и бромистого аллила к цирену | 35 | Faizullina L. Kh., Khalilova Yu. A.,
Badikova A. D., Salikhov Sh. M., Valeev F. A.
Features of Addition Reaction Crotonal
and Bromine Allil to Ciren |
| Киселева С. В., Насибуллина Э. Р.,
Халимова Л. Х., Петухова Н. И.
Влияние различных источников углерода
на продукцию внеклеточных фенолоксидазных ферментов
базидиомицетом <i>Fomes Fomentarius</i> Э-14 | 38 | Kiseleva S. V., Nasibullina E. R.,
Khalimova L. Kh., Petukhova N. I.
The Influence of Different Carbon Sources
on Extracellular Phenol Oxidases Production
by Basidiomycete <i>Fomes Fomentarius</i> Э-14 |
| Тюкилина П. М., Поздняков В. В., Андреев А. А.,
Егоров А. Г., Гуреев А. А., Соловьев Р. Е., Харпаев А. В.
Комплексная физико-химическая модификация
нефтяных дорожных битумов | 44 | Tyukilina P. M., Pozdnyakov V. V., Andreev A. A.,
Egorov A. G., Gureev A. A., Solov'yov R. E., Kharpaev A. V.
Complex Physical and Chemical Modification
of Petroleum Road Bitumen |
| Нальгиева Х. В., Копытов М. А., Сударев Е. А.
Характеристики макроструктуры остаточных
асфальтенов и нерастворимых продуктов термолиза
асфальтенов вакуумного остатка усинской нефти
в сверхкритической воде | 56 | Nalgieva Kh. V., Kopytov M. A., Sudarev E. A.
Macrostructural Characteristics of Residual
Asphaltenes and Insoluble Products of the Thermolysis
of Asphaltenes from the Usinsk Oil Vacuum Residue
in Supercritical Water |
| Куляшова И. Н., Сидельников А. В., Бадикова А. Д.,
Жирнова Е. Д., Хусаинова А. А., Мустафин А. Г.
Получение полиэлектролитного комплекса
с применением метода импедансометрии | 62 | Kulyashova I. N., Sidelnikov A. V., Badikova A. D.,
Zhirnova E. D., Khusainova A. A., Mustafin A. G.
Obtaining of Polyelectrolyte Complex
Using the Impedance Method |
| Комарова Е. В., Просочкина Т. Р.
Перспективные направления очистки
водного конденсата от стирола | 69 | Komarova E. V., Prosochkina T. R.
Prospective Directions of Purification
of Water Condensate from Styrene |
| Алекторов Е. А., Шарипова Г. М., Сафарова И. В.
Возможности PTC Mathcad Prime
для решения задач химической кинетики | 76 | Alektorov E. A., Sharipova G. M., Safarova I. V.
PTC Mathcad Prime Features
for Chemical Kinetics |

BASHKIRSKII KHIMICHESKII ZHURNAL

2021. Volume 28. No.4

Содержание

Contents

Гахраманова Ш. И., Джалаладдинов Ф. Ф.,
Асгерова Т. Ю., Гахраманов Т. О.
**Состав и антирадиационная активность
хлоридного комплекса марганца (II)
с салициловой кислотой**

Чудова Н. В., Шакирова Н. В.,
Кузьмина Е. В., Колосницын В. С.
**Влияние диапазона потенциалов заряда
и разряда на электрохимическую емкость
нефтяного кокса и графита**

Даминев Р. Р., Курбангалеева М. Х.
Извлечение редкоземельных элементов из фосфогипса

Ахметов А. Ф., Долوماتов М. Ю., Бурангулов Д. З.,
Запорин В. П., Осипенко Д. Ф.
**Особенности кинетики термоллиза вакуумного
остатка каталитического крекинга**

Маннанов Т. И., Чуракова С. К.
**Расчетное исследование работы
лопастных устройств ввода массообменного
и сепарационного оборудования**

Белова Т. П., Авфуклова Л. С., Ратчина Т. И.
**Влияние температуры, соотношения фаз
и присутствия кальция на экстракцию
цветных металлов версатиковой кислотой**

81 Gahramanova Sh. I., Jalaladdinov F. F.,
Asgerova T. Y., Gahramanov T. O.
**Composition and Antiradiation Activity
of the Manganese (II) Chloride Complex
with Salicylic Acid**

85 Chudova N. V., Shakirova N. V.,
Kuzmina E. V., Kolosnitsyn V. S.
**Influence of the Range of Charge
and Discharge Potentials on the Electrochemical Capacity
of Petroleum Coke and Graphite**

90 Daminev R. R., Kurbangaleeva M. Kh.
Extraction of Rare Earth Elements from Phosphogypsum

93 Akhmetov A. F., Dolomatov M. Yu., Burangulov D. Z.,
Zaporin V. P., Osipenko D. F.
**Features of the Kinetics of the Vacuum Residue
Thermolysis of Catalytic Cracking**

97 Mannanov T. I., Churakova S. K.
**Calculated Study of the Operation
of Blade Devices of Input of Equipment Mass-Exchange
and of Separation Equipment**

103 Belova T. P., Avfukova L. S., Ratchina T. I.
**Influence of Temperature, Ratio of Phase
and the Presence of Calcium on Extraction
of Non-Ferrous Metals by Versatic Acid**

Профессор Борис Константинович Марушкин

к 100-летию со дня рождения



В этом году мы отмечаем столетие Бориса Константиновича Марушкина (28.04.1921–15.08.1995 г.) – доктора технических наук, профессора кафедры нефтехимии и химической технологии Уфимского государственного нефтяного технического университета (УГНТУ), основателя научной школы по совершенствованию работы ректификационных колонн, крупного Ученого, блестящего Учителя и исключительной Личности.

Б.К. Марушкин родился в 1921 г. в селе Трубетчино Пензенской области в семье сапожника, затем семья переехала в Ярославль. Родители стремились дать своим детям хорошее образование и в 1939 г. после окончания Ярославской средней школы пытливым юноша поступил в Московский нефтяной институт имени академика И.М. Губкина по специальности «Технология нефти и газа». В эти годы в институте работала плеяда блестящих ученых-нефтепереработчиков: Н.И. Черножуков, С.Н. Обрядчиков,

Е.В. Смидович, А.И. Скобло и др., формировавшая инженерный корпус для быстро развивавшейся промышленности. Борис Марушкин упорно учился, а когда началась война, участвовал в гражданской обороне столицы – дежурил на крышах во время воздушных налетов и тушил зажигательные бомбы, заслужив первую награду – медаль «За оборону Москвы». После окончания института с отличием в 1945 г. Б.К. Марушкин по рекомендации педагогов продолжил обучение в аспирантуре под руководством профессора С.Н. Обрядчикова, исследуя малоизученную в то время проблему – гидродинамику слоя катализатора (первая в СССР установка каталитического крекинга заработала в Баку в 1950 г.); диссертация была блестяще защищена в 1948 г., и молодой ученый по направлению приехал на работу в только что созданный на базе филиала Московского нефтяного Уфимский нефтяной институт (позже УГНТУ).

В институте Борис Константинович сначала работал на кафедре технологии нефти и газа преподавателем, затем доцентом, помимо учебной работы занимался изучением карбамидной депарафинизации дизельного топлива, но он был исследователем с душой процессчика, человека, чувствующего особенности протекания технологического процесса как поведение своего организма и проверяющего алгеброй его гармонию; при первой возможности, хотя уже заведовал кафедрой технологии нефти и газа, в 1954 г. перешел на кафедру процессов и аппаратов химической технологии и стал ее заведующим.

Парадоксальность работы специалиста-расчетчика в то время заключалась в том, что понимая, как нужно рассчитывать аппарат, специалист не мог этого сделать из-за огромного объема расчетов, поэтому проектирование крупных массообменных колонн — основных аппаратов нефтепереработки — выполнялось по весьма приближенным методикам, многие параметры просто принимались «по практическим данным». Это положение не удовлетворяло Бориса Константиновича, и он требовал от студентов-дипломников хотя бы часть расчетов выполнять не «примерно» на логарифмических линейках, а точно, с высоким уровнем сходимости итерационных расчетов на арифмометрах.

В начале 1960-х годов, имея небольшие договоры с нефтеперерабатывающими заводами Уфы, удалось создать небольшую группу расчетчиков (группу ректификации); в Республиканское Статуправление и несколько других важнейших для республики организаций пришли первые огромные, еще медленно считающие электронно-вычислительные машины и сотрудники группы ректификации по алгоритму Бориса Константиновича написали первую в стране громадную программу расчета ректификационных колонн на этих монстрах, громадную потому, что каждое элементарное действие расчетов надо было записывать в коде программы. Расчет колонны продолжался несколько часов, разбитых на кусочки по 15–30 минут и проводились по ночам, когда владельцы ЭВМ выделяли машинное время. И еще у Бориса Константиновича появился на дипломном проектировании студент-вечерник, отличник Гумер Теляшев, который за успехи в работе оператором на НУНПЗ получил Звезду Героя Социалистического Труда. Молодой специалист увлекся идеями своего учителя, и тандем Марушкин–Теляшев вместе с сотрудниками группы ректификации И. Беликовой, В. Пручай, Н. Сабировой, Л. Теляшевой, В. Прокофьевой, составлявшими в течение двух

десятков лет костяк группы, начал системную плодотворную работу по реконструкции ректификационных колонн республики и ряда других регионов. Одновременно к работе привлекались инженеры НПЗ, проектных институтов. Часто группа Бориса Константиновича выполняла для заводов расчетные работы бесплатно по договорам о творческом содружестве.

На основе проведенных исследований под руководством Б.К. Марушкина была выполнена реконструкция десятков ректификационных колонн, позволившая повысить выход и качество целевых фракций и давшая стране до 30 млн руб./год экономического эффекта (в ценах 1970–1990-х гг.). Ученики доктора колонн, как называли мэтра на заводах, Г.Г. Теляшев, Е.Т. Китанова, А.Л. Хасанов, М.Н. Миннуллин, Ф.А. Арсланов, А.В. Панкратов, А.П. Винкельман, И.А. Беликова, В.С. Пручай и многие другие стали основой Башкирской школы совершенствования массообменного оборудования. Осторожно, неторопливо формировал Борис Константинович из увлеченных и грамотных специалистов творческих личностей, ученых, большинство из них стали кандидатами, а Г.Г. Теляшев, К.Ф. Богатых и Г.К. Зиганшин — докторами технических наук.

Наряду с практически задачами Борис Константинович всю жизнь занимался теоретическими проблемами разработки и расчета новых технологий фракционирования, усовершенствования и модернизации конструкций ректификационных колонн, кроме того у него есть ряд интересных работ в области абсорбции, экстракции, гидродинамики. Он великолепно знал отечественную и зарубежную литературу по всей гамме интересующих его вопросов, в его кабинете стоял каталожный шкаф с 24 ящиками, плотно набитых библиографическими карточками, на которые бисерным почерком заносилась основная информация о новинках — о них Борис Константинович знал все.

Достижением Бориса Константиновича стало теоретическое обоснование, разработка и первое внедрение перекрестноточных контактных устройств ректификационных колонн в Салавате, когда ученый повсеместно используемые горизонтальные тарелки поставил вертикально.

При богатейшей теоретической и научной продуктивности Б.К. Марушкин защитил докторскую диссертацию только в 1977 г. — ему было жаль тратить время на оформление ставших уже историей материалов. По этой же причине он сторонился административной работы и с 1964 г., когда он передал заведование кафедр

рой процессов и аппаратов А.А. Кондратьеву, Борис Константинович лишь в 1980–1984 гг. поработал деканом технологического факультета УГНТУ а в 1988 г. наотрез отказался заведовать кафедрой, что стало причиной объединения кафедры процессов и аппаратов с кафедрой нефтехимии и химической технологии, и с тех пор официальных процессчиков в УГНТУ не стало, что нанесло сильнейший удар по сохранению школы технологического массообменного инжиниринга в университете и, пожалуй, в республике.

Такую же блистательную память о Борисе Константиновиче как Ученом, мы сохраним и как о Учителе. Интересный, своеобразный лектор, он не следовал установившимся канонам курса процессов и аппаратов химической технологии. Он, как скульптор, «лепил» свой курс. Курс Марушкина. Единственный и неповторимый. Это был курс — комплекс идей технологии нефти, озаренных возможностями компьютерного расчета. Борис Константинович не начинал свой курс с традиционного экскурса в историю дисциплины, вопросов терминологии, классификации, плана лекции. Он сразу брал «быка за рога». Его первой фразой, записанной во всех студенческих конспектах, были слова: «Есть жидкая смесь двух углеводородных компонентов, например, бензола и толуола, и ее надо разделить на отдельные достаточно чистые продукты; подумаем, как это сделать...».

Кроме официального программного материала, Б.К. Марушкин всегда давал на лекциях, на семинарских занятиях внепрограммный материал (только после нескольких лет шлифовки он, наконец, включался в учебную программу), анализировал расчеты через призму технологических проблем, рассматривал принципы алгоритмизации расчетов и регулирования работы нефтяных колонн. Для студентов им разработаны десятки методических пособий: от решения контрольных задач на 5-6 листочках до конспекта лекций по диффузионным процессам и теплопередаче в двух томах.

Верный своим принципам, Борис Константинович неоднократно перерабатывал свои пособия, изменяя задачи, шлифуя тексты, делая пособия все доступнее для студенческого восприятия при сохранении уровня информативности и высокой научности изложения материала. А поскольку он не мог себе позволить выпустить в свет «несовершенное» пособие через редакционный отдел института (там проходили лишь «солидные» тиражи в 200–500 экземпляров), то Борис Константинович размножал свои пособия

«самиздатом» по 10–20 экземпляров, и лишь книга «Основы статистики диффузионных процессов фракционирования» вышла в свет в 1981 году под именем автора. Чем старше становился Борис Константинович, тем все больше и больше времени он уделял методической работе, в частности, в Методическом комитете университета.

Несмотря на свою постоянную занятость, Борис Константинович был для студентов предельно доступным преподавателем. Он мог всегда отложить свои расчеты, чтобы проконсультировать студента. Тратил массу времени, особенно в последние годы жизни, на создание такой нравственной атмосферы в студенческой группе, что не заниматься в течение семестра курсом процессов и аппаратов студенты уже не могли. Он всегда считал, что ни при каких условиях нельзя снижать планку требований к студентам (и за неуды кафедру постоянно «склоняли» на Ученых советах университета), нельзя дать возможность «проскользнуть», «списать» недобросовестному студенту — ведь накопление таких легковесных шагов приведет к формированию в характере молодого человека весьма сомнительных качеств.

Он гордился своим институтом, своей кафедрой и своим курсом и не хотел лишать себя этого удовольствия. Когда в институте появились первые студенты-иностранцы, часто очень плохо понимавшие по-русски и имевшие несовершенные базовые знания по естественнонаучным дисциплинам, то многие из них весьма слабо усваивали курс процессов и аппаратов. Борис Константинович не мог допустить, чтобы наш институт выпустил за рубеж посредственных специалистов: «Это дискредитация нашей страны. Там будут считать, что здесь мы ничего не можем дать студентам», — и он начал почти ежедневно заниматься с иностранцами, многократно повторяя им каждую фразу, решая с ними задачи, пока он не убедился, что студенты действительно проработали и поняли его Курс.

И хотя бы несколько слов необходимо сказать о Борисе Константиновиче как Личности. На первый взгляд, несколько суховатый из-за своей сдержанности и никогда не повышавший голос, он всегда проявлял отеческую заботу о своих сотрудниках, обязательно приходил домой и одаривал коллег при рождении ребенка «на зубок», очень любил дарить «с прицелом» техническую литературу. Завершение работы над очередным хозяйственным обязательством отмечал дома со всеми причастными к работе коллегами веселым застольем с копчеными по его осо-

бенному рецепту гусями. Приносил на занятия студентам мешочки с хрустящими чипсами (так бы теперь сказали) из яблок, собранных в своем саду и высушенных в специальном устройстве опять-таки по личному рецепту. А сад у Бориса Константиновича был в Товариществе самый ухоженный и плодоносящий. Еще, когда стало можно, любил путешествовать, плавал вокруг Европы и на Цейлон...

Размеры статьи не позволяют рассказать о моем Учителе все, что следовало бы, но хочется упомянуть, что когда моя дочь недавно встречалась с однокурсниками по поводу 30-летия их выпуска из стен УГНТУ, то больше всего застольных воспоминаний и звонков из ближнего и дальнего зарубежья о преподавателях было о Борисе Константиновиче как о человеке, сформировавшем даже из недорослей компетентных специалистов.

Каждые пять лет в УГНТУ проходит научная конференция, посвященная Борису Константиновичу. И проводимая 17 ноября этого года уже в шестой раз Международная научная конференция «Марушкинские чтения» — это не только дань памяти большому ученому, но и в значительной мере традиционный отчет его учеников о работах последних лет и широкий обмен информацией о новейших результатах исследований, проводимых как в УГНТУ, так и в других учебных заведениях, научно-исследовательских институтах и предприятиях отрасли России и других стран.

Несмотря на препятствия, мешающие из-за пандемии провести личные встречи и вынуждающие общаться в режиме *on-line*, на интернет-конференции прозвучали крупные содержатель-

ные доклады. Особо хочется отметить выступления Директора по науке ООО «НИПИ НГ «Петон» В.А.Кованова (Уфа) о разработках холдинга «Петон», д.т.н. профессора С.К. Чураковой (УГНТУ, Уфа) о новых контактных массообменных устройствах, д.т.н. профессора Н.К. Кондрашовой (Горный университет, С.-Петербург) о производстве судовых топлив, д.т.н. профессора А.Н. Загоруйко (Институт Катализа СО РАН, Новосибирск) о микроволокнистых катализаторах, к.т.н. Президента ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ» Д.Л. Астановского (Москва) о новых разработках компании. Интересными были и доклады молодых исследователей Р.Р. Шавалеева (Казанский НИТУ), А.А. Титова (РХТУ им Д.И. Менделеева, Москва), Н.В. Кондратьева (Горный университет, С.-Петербург), М.Ю. Межовой (НИТПУ, Томск), посвященные различным аспектам математического моделирования в химической технологии.

В ходе конференции также прошло награждение победителей и призеров ежегодного конкурса студенческих научных работ на получение стипендии имени профессора Б.К. Марушкина, учрежденной компанией «Петон».

К началу конференции благодаря спонсору «НИПИ НГ «ПЕТОН», возглавляемого учеником Б.К. Марушкина — к.т.н. И.А. Мнушкиным, был издан сборник материалов конференции, в который были включены 162 доклада более 350 ученых России, Азербайджана, Белоруссии, Израиля, Казахстана, Канады и Мозамбика, представлявших 36 университетов и 30 институтов академий наук, отраслевых НИИ и производственных предприятий этих стран.

*Д.т.н., профессор
кафедры нефтехимии и химической
технологии Уфимского государственного
нефтяного технического университета
Н.А.Самойлов*

Э. Г. Мамедбейли (д.х.н., проф.), И. Г. Аюбов (к.х.н., доц.),
С. В. Исмаилова (н.с.), Г. Э. Гаджиева (с.н.с.)

ДИЕНОВАЯ КОНДЕНСАЦИЯ НА ОСНОВЕ ДИЕНОФИЛОВ АЛЛЕНОВОГО РЯДА

Институт нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
AZ 1025, Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: nkpi@nkpi.az

E. H. Mammadbayli, I. H. Ayyubov, S. V. Ismayilova, G. E. Hajiyeva

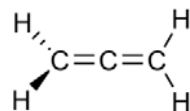
DIENE CONDENSATION BASED ON DIENOPHILES OF ALLENIC SERIES

Institute of Petrochemical Processes of National Academy of Sciences of Azerbaijan
30, Khodjaly ave., AZ 1025, Baku, Azerbaijan Republic; e-mail: nkpi@nkpi.az

Представлен анализ результатов научных исследований в области диеновой конденсации с участием диенофилов алленового ряда (аллен и его функциональнозамещенные производные). Показаны основные закономерности протекания этих реакций, а также основные области применения полученных аддуктов. Изучены механизмы протекания реакций (4+2)-циклоприсоединения с участием алленовых диенофилов. Рассмотрены основные переходные состояния и промежуточные соединения, образующиеся в ходе этих реакций. Приведены схемы некоторых основных реакций (4+2)-циклоприсоединения алленов.

Ключевые слова: аддукты; аллен; алленовые диенофилы; конфигурационные методы моделирования; переходные состояния; реакция Дильса-Альдера; реакция (4+2)-циклоприсоединения; хиральные алленовые производные; *эндо*- и *экзо*-селективность.

Аллены представляют собой углеводороды и их замещенные производные с двумя двойными связями у одного атома углерода.



Особенностью алленов, определяющей их химические свойства, является наличие двух кумулированных двойных связей, где центральный атом углерода находится в состоянии sp -гибридизации, а крайние — в состоянии sp^2 . Следствием такой гибридизации является линейность системы кумулированных связей и

An analysis of the results of scientific research in the field of diene condensation with the participation of dienophiles of the allene series (allene and its functionally substituted derivatives) is presented. The main regularities of the course of these reactions are shown, as well as the main fields of application of the obtained adducts. The mechanisms of (4+2)-cycloaddition reactions with the participation of allene dienophiles have been studied. The main transition states and intermediate compounds formed in the course of these reactions are considered. Schemes of some of the main reactions of (4+2)-cycloaddition of alleles are given.

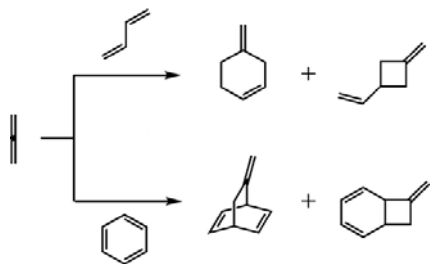
Key words: adducts; allen; allene dienophiles; configurational modeling methods; ; (4+2)-cycloaddition reaction.. Diels-Alder reaction. reactionchiral allene derivatives; transition states; *endo*- and *exo*-selectivity.

взаимная перпендикулярность π -связей и концевых заместителей. В результате этого в молекулах алленов возникает аксиальная хиральность асимметрично замещенных алленов, образующих энантиомеры. В связи с этим, аллены обладают рядом специфических химических свойств, среди которых особо следует отметить их участие в качестве диенофилов в реакциях диенового синтеза. В этой работе представлен обзор результатов научных исследований в области реакции (4+2)-циклоприсоединения с участием алленовых диенофилов.

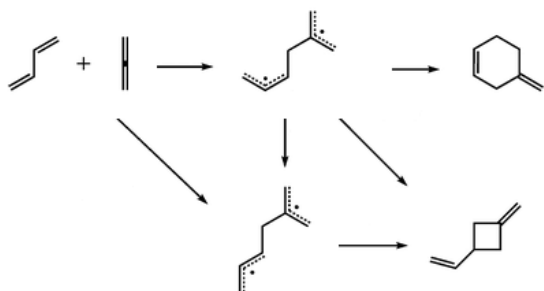
Так, методы многоконfigurационного полного активного пространства (CASSCF и CASPT2) были использованы для исследова-

Дата поступления 22.08.21

ния (4+2)-циклоприсоединений аллена к бутадиену и бензолу. Как согласованные, так и ступенчатые радикальные пути были исследованы для определения механизма реакций Дильса-Альдера (Д-А) с аллендиенофилом ¹.



Авторы отмечают, что реакция с бутадиеном происходит через одно амбимодальное переходное состояние, которое может приводить к согласованным или ступенчатым траекториям вдоль поверхности потенциальной энергии, в то время, как реакция с бензолом включает два отдельных переходных состояния и способствует согласованному механизму по сравнению со ступенчатым механизмом через бирадикальный промежуточный продукт. Схемы механизма реакции Д-А аллена с бутадиеном и бензолом показаны ниже:



В работе ² полуэмпирическими методами МО исследованы переходные структуры и энергетика реакций Д-А аллена с цикlopentadiеном и гексахлорциклопентадиеном и фторалленами с цикlopentadiеном и фураном на уровнях AM1 и PM3. Аллен и фтораллены реагируют через асинхронную переходную структуру, в которой концевой атом углерода, участвующий в реакции, пирамидализируется, а центральный атом углерода триангулирует, и эта деформация составляет почти половину реакционного барьера. Было обнаружено, что аллен является менее реакционноспособным диенофилом по сравнению с этиленом, вопреки ожиданиям, и его реакционная способность увеличивается при замещении фтором до 1,1-дифтораллена и снижается при дальнейшем замещении фтора. Обнаружено, что тетрахлоаллен менее реактивен, чем сам аллен. Установлено, что реакционная способность фурана в таких реакциях кумулена почти такая же,

как у цикlopentadiена. Хотя прогнозы PM3 в некоторых случаях не являются надежными, барьеры для реакции AM1 разумно объясняют реакционную способность и стереохимические предпочтения вышеуказанных реакций.

Сообщается, что такие напряженные аллены, как 1,2-циклогексадиен, легко подвергаются реакциям Д-А с диенами. Замещенные циклогекса-1,2-диены присоединяются к фурану посредством реакции Д-А, образуя только два из четырех возможных регио- и стереоизомеров. Алкилциклогекса-1,2-диенкарбоксилаты дают в качестве основного продукта несопряженный *эндо*-аддукт. Однако хиральные циклогекса-1,2-диенкарбоксилаты, такие как 1-ментил- и 1-борнилциклогекса-1,2-диенкарбоксилат, не проявляют диастереоселективности в [4+2]-циклоприсоединениях. Для объяснения этих результатов были выполнены расчеты DFT (B3LYP/6-31G) ³. Сравнение с рассчитанными переходными структурами и интермедиатами B3LYP/6-31G вдоль путей реакции 1,2-циклогексадиена с 1,3-бутадиеном и фураном (а также пропadiеном с бутадиеном) показывают, что бирадикальные ступенчатые пути предпочтительнее согласованных путей. В то же время, согласованные переходные структуры крайне асинхронны. Исследование QM/MM указывает на минимальное влияние хирального вспомогательного вещества даже в согласованном сценарии.

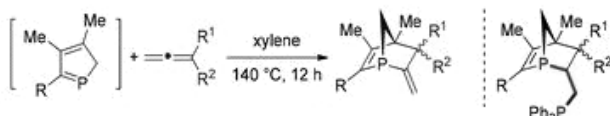
В работе ⁴ изучены внутримолекулярные Д-А реакции с участием оптически активных алленовых кетонов с фуранами. Авторы отмечают трансфер хиральности в процессе получения замещенных окса-мостиковых окталонов.

Более века структура и реакционная способность напряженных органических соединений привлекают химическое сообщество. В то время, как напряженные промежуточные соединения, содержащие тройные связи, хорошо изучены, циклическим алленам уделяется гораздо меньше внимания. Кроме того, исследование циклических алленов, содержащих гетероатомы в кольце, немногочисленны. Авторы работы ⁵ сообщают об экспериментальном и компьютерном исследовании азацyclic алленов, которое включает синтез стабильных предшественников алленов, мягкую генерацию и захват желаемых циклических алленов по Д-А, а также объяснения наблюдаемых регио- и диастереоселективностей. Кроме того, авторы показывают, что стереохимическая информация может быть передана от энантиобогащенного исходного материала силилтрифлата к

циклоаддукту Д-А посредством стереохимически определенного промежуточного азацyclicкого аллена.

Получены оптически активные аллен-1,3-дикарбоксилаты, которые содержат аксиальную асимметрию алленового фрагмента⁶. Реакция Д-А этих алленов с цикlopentadiеном в отношении 1:1 дает *эндо*-аддукты посредством комбинации стерически благоприятного подхода диена и диенофила из-за аксиальной асимметрии алленового фрагмента и эффективного вторичного орбитального взаимодействия. Абсолютные конфигурации аддуктов были определены методами химического превращения и рентгеноструктурного анализа. Абсолютная конфигурация осевой асимметрии аддуктов также была определена как R с помощью рентгеноструктурного анализа.

В работе⁷ гетеро-реакция Д-А между 2Н-фосфолами и арилалленами дает 6-метил-1-фосфанорборнены и реакция протекает по внутренней двойной связи С=С алленов избирательно. Расчеты возможных переходных состояний методом DFT хорошо демонстрируют региоселективность реакции. Нуклеофильное присоединение Ph_2PH к сульфидам 6-метил-1-фосфанорборнена и последующая десульфуризация дают бидентатные фосфиновые лиганды, которые имеют каркасный скелет $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{P}$, модифицированный 1-фосфанорборненом. Возможности применения аддукта в качестве лигандов были продемонстрированы путем координации с переходными металлами.

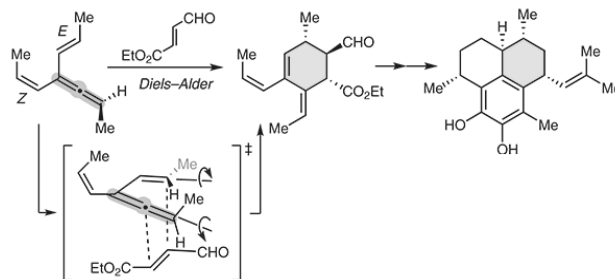


Напряженные циклические аллены, впервые обнаруженные в 1966 г. Виттигом и его сотрудниками, с недавних пор стали ценными синтетическими строительными блоками. Предыдущие экспериментальные исследования и расчеты, демонстрируют, что реакции Д-А фуранов и пирролов с 1,2-циклогексадиеном и окса- и азгетероциклическими аналогами протекают с *эндо*-селективностью. Эта *эндо*-селективность в реакции присоединения циклического *эндо*-аллена — к диеновым углеродам приводит к аддукту с аллильным насыщенным углеродом. Селективность является очень общей и полезной в синтетических приложениях. Компьютерное исследование авторов работы⁸ устанавливает происхождение этой *эндо*-селективности. Авторы анализируют спиральные граничные молекулярные орбитали на-

пряженных циклических алленов и показывают, как вторичные орбитальные и электростатические эффекты влияют на стереоселективность. НСМО углерода-3 аллена (С-3 не участвует в первичных орбитальных взаимодействиях) стабилизирующим образом взаимодействует с ВЗМО диена таким образом, что углерод циклического аллена, присоединенного к С-1, способствует положению *эндо* в переходном состоянии. Взаимодействие фурана LUMO и аллена НОМО усиливает это предпочтение. Ожидается, что эти механистические исследования подтолкнут к дальнейшему использованию деформированных циклических алленов в химическом синтезе.

Показано, что реакция Д-А 1- и 3-винилаллилсульфоксидов и сульфонов с диметил-бут-2-ендиоатом протекает с tandemной циклизацией, перегруппировкой и ароматизацией, приводящей к образованию 4-сульфинил (сульфонил) или 3-сульфинила (сульфонила). метилзамещенные фталаты с хорошими выходами⁹.

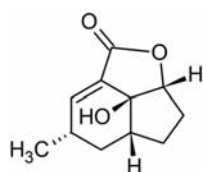
Отмечается, что долгое время аллены и кумуленовые системы в целом, играли относительно незначительную роль в Д-А циклоприсоединениях. Эта ситуация изменилась, поскольку аллены более доступны и их уникальные стереохимические особенности в [4+2]-циклоприсоединениях получили более широкое признание. В работе¹⁰ представлен исчерпывающий обзор алленов в процессах Д-А с использованием избранных примеров. Охватываются аллены в диенах, диенофилах и циклоаддуктах, обсуждаются меж- и внутримолекулярные циклоприсоединения Д-А, описываются стереохимические особенности процесса присоединения. Также отмечены новые важные области, включая алленовые компоненты в процессах дегидро-Д-А и дендраленовые аллены в реакциях Д-А для быстрого создания релевантной мишени молекулярной сложности.



Эндо/экзо-селективность реакций Д-А N-защищенных пирролов с аллен-1,3-дикарбоксилатами изучали в условиях термической ре-

акции в присутствии кислоты Льюиса ¹¹. Новый привлекательный эффект взаимодействия между N-защитной карбонильной группой пиррола и сложноэфирной группой аллен-1,3-дикарбоксилатов влияет на регулирование селективности в указанной выше реакции Д-А. Этот новый привлекательный эффект экзо-аддукта более эффективен, чем орбитальный эффект Ольхи.

Представлен новый путь к новым аналогам галиеллалактона через тандемное катализируемое палладием карбонилирование и внутримолекулярную реакцию Д-А диенинкарбоната ¹².



галиеллалактон.

В последние годы было показано, что аллены способны осуществлять несколько способов циклоприсоединения в присутствии катализаторов на основе переходных металлов, которые иначе недостижимы для этилена и ацетилен. Авторы работы ¹³ отмечают, что путь [1+2]-циклоприсоединения доступен в катализируемой Au (I) реакции аллена с *цис*-1,3-бутадиеном. Электрофильность центрального углерода аллена может быть использована с использованием Au (I)-катализатора и стереоэлектроники, опосредованной — COOMe. Подход с модификацией потенциальной энергии применяется для стабилизации промежуточных бирадикалоидов. Моделирование авторов установило, что селективность продукта [4+2]- и [2+2]-присоединения регулируется динамическими эффектами. Кроме того, показано, что биоинспирированная версия этой реакции предоставляет альтернативный путь синтеза аналогов пролина и азепина, что указывает на широкие перспективы термических реакций аллен-бутадиен при разработке новых лекарств.

В работе ¹⁴ сообщается, что при (4+2)-циклоприсоединении алкилзамещенных алленов с 1,3-диенами могут образоваться два изомерных аддукта.

Эффективные методы синтеза конденсированных ароматических колец — важнейшее направление в создании новых фармацевтических препаратов и материалов. Прямой метод приготовления этих систем — тетрадегидро-Дильс-Альдера, однако эта реакция ограничена необходимостью жестких условий реак-

ции. Недостаточно изученный путь к этим системам лежит через катализируемую переходными металлами циклоароматизацию ендинов. При этом было показано, что связанные неконъюгированные ендины легко подвергаются воздействию Rh (I) при комнатной температуре. В работе ¹⁵ изучена катализируемая внутримолекулярная тетрадегидро-реакция Д-А с получением замещенных изобензофуранов, изоиндолинов и инданов. Кроме того, экспериментальные и расчетные исследования предлагают новый механизм, включающий беспрецедентный и сложный Rh (I)/Rh (III) редокс-цикл, включающий образование необычного напряженного 7-членного интермедиата рода циклического аллена и 6-членный кольцевой алленовый комплекс, стабилизированный Rh (III).

В работе ¹⁶ 2-(бромотил)акрилоилбромид был использован в качестве синтетического эквивалента аллена, как диенофила в реакциях Д-А с 9,10-диметилантраценом, *транс*, *транс*-1,4-дифенилбутадиеном и цикlopentadiеном. Эти первичные β -бромоацилбромиды эффективно восстанавливались с помощью никелевого (O) реагента, образуя желаемые экзо-циклические двойные связи. В рамках этого аспекта исследования были получены три углеводородных продукта с выходами от 52 до 88 %. Механизм восстановительной фрагментации, вероятно, включает ацилирование координационно-ненасыщенных частиц никеля (O) с последующей перегруппировкой в промежуточный алкилникель. Затем никель-органическое промежуточное соединение может фрагментироваться с образованием двойной связи различными путями. Одной из возможностей могла бы быть гетеролитическая фрагментация интермедиата β -галогеналкилникеля. С другой стороны, промежуточные соединения *транс*- β -галогеналкилникеля могут подвергаться *цис*-элиминированию комплекса гидрида никеля, который затем может восстанавливать образующийся винилгалогенид в последующих реакциях. В случае промежуточных продуктов *цис*- β -галогеналкилникеля, *цис*-элиминирование соединений галогенида никеля может непосредственно образовывать двойную связь.

Концептуальная теория функционала плотности была применена для изучения внутримолекулярной арен/аллен реакции Д-А ¹⁷. Проанализировано влияние заместителей в различных положениях на кинетику этих реакций. Следовательно, из расчета энергий активации более чем 27 реакций с участием со-

гласованных механизмов, селективность этих реакций может быть предсказана и рационализирована с помощью концептуальных дескрипторов DFT. Применение двух концепций, анализа естественной популяции (NBO) и двойного дескриптора состояния (SSDD) для оценки эффектов заместителей, позволяет исследовать различные взаимодействия, которые способствуют одной реакции по сравнению с другой. SSDD, вычисленные для структур переходного состояния, предоставляют важную информацию о взаимодействиях с переносом заряда во время химической реакции. В нашем случае результаты SSDD показывают, что заместители, способствующие реакции Д-А, имеют самые низкие энергии возбуждения, что способствует взаимодействию аллен/арен.

В работе ¹⁸ показано, что термическая реакция Д-А с участием аллена и изопрена приводит к образованию двух структурных изомеров — 1-метил-4-метилен-1-циклогексена и метил-5-метилен-1-циклогексена. Авторы изучили влияние температуры и времени на выход и соотношение образующихся аддуктов (табл. 1).

Таблица 1
Влияние параметров реакции
на выход аддуктов в реакции Д-А
с участием аллена и изопрена

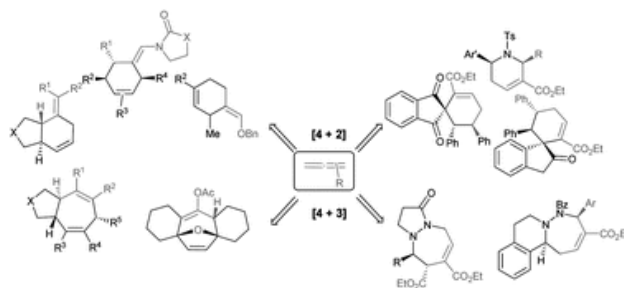
Соотношение аллен:изопрен	Температура, °C	Время, ч	Выход, %	Соотношение изомеров
1:2	175-185	4,5	18	1/2
1:2	215-225	2	36	1/2
1:2	215-225	3	31	1/2

Внутримолекулярная реакция Д-А аллена с аминифуранами и аминооксазолами подробно исследованы в работе ¹⁹.

В обзорной работе ²⁰ описывается разработка каталитических [4+2]- и [4+3]-циклоприсоединений алленов как эффективных и практичных методологий для сборки шести- и семичленных циклических систем. Различные методологии были классифицированы в зависимости от типа ключевого реактивного промежуточного продукта, который был предложен в каталитическом цикле.

Литература

1. Hung V.R., Houk K.N. Diels-Alder Reactions of Allene with Benzene and Butadiene: Concerted, Stepwise, and Ambimodal Transition States // *J. Org. Chem.*— 2014.— V.79, №19.— Pp.8968-8976.
2. Manoharan M., Venuvanalingam P. Allene and fluoroallenes as dienophiles in Diels-Alder reactions: an AM1 and PM3 study // *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2.*— 1996.— №7.— Pp.1423-1427.
3. Nendel M., Tolbert L., Herring E., Houk K. Strained Allenes as Dienophiles in the Diels-



Внутримолекулярное [4+2]-циклоприсоединение между аренами и алленами, о котором впервые сообщил Химберт, дает быстрый доступ к жестким полициклическим каркасам. В работе ²¹ авторы сообщают об одnoreакторной реакции оксиалкинилирования/циклоприсоединения, протекающей в мягких условиях (23–90 °C) и обеспечивающей сложные полициклические архитектуры с высокой эффективностью и атомной и ступенчатой экономией. Были получены бицикло[2.2.2]-октадиеновые продукты с широким спектром полезных функциональных групп и успешно применены в качестве хиральных лигандов для металлокомплексного катализа. Вычислительные исследования дали первое объяснение низкой энергии активации циклоприсоединения, основанное на противоречивых интуитивных благоприятных дисперсионных взаимодействиях в переходном состоянии.

Разработано катализируемое фосфином высокоэнантиоселективное [4+2]-аннулирование между *орто*-хинонметидами и алленкетонами. Описанный метод приводит к образованию производных хромана с высокими выходами и превосходной энантиоселективностью. Это первый пример использования метидных производных *орто*-хинона в реакциях циклизации, опосредованных фосфином ²².

Таким образом, исследования в области реакции диенового синтеза с участием алленовых диенофилов продолжают интенсивно развиваться, и количество работ в этой области непрерывно растет.

References

1. Hung V.R., Houk K.N. [Diels-Alder Reactions of Allene with Benzene and Butadiene: Concerted, Stepwise, and Ambimodal Transition States]. *J. Org. Chem.*, 2014, vol.79, no.19, pp.8968-8976.
2. Manoharan M., Venuvanalingam P. [Allene and fluoroallenes as dienophiles in Diels-Alder reactions: an AM1 and PM3 study]. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, 1996, no.7, pp.1423-1427.
3. Nendel M., Tolbert L., Herring E., Houk K. [Strained Allenes as Dienophiles in the Diels-

Alder Reaction: An Experimental and Computational Study // *J. Org. Chem.*— 1999.— V.64, №3.— Pp.976-983.

4. Jung M., Min S.-J. Intramolecular Diels-Alder Reactions of Optically Active Allenic Ketones: Chirality Transfer in the Preparation of Substituted Oxa-Bridged Octalones // *J. Amer. Chem. Soc.*— 2005.— V.127.— Pp.10834-10835.
5. Barber J., Yamano M., Ramirez M., Darzi E. Diels-Alder cycloadditions of strained azacyclic allenes // *Nature Chemistry*.— 2018.— V.10.— Pp.953-960.
6. Ikeda I., Honda K., Osawa E., Shiro M. Structure and asymmetric Diels-Alder reactions of optically active allene-1,3-dicarboxylates // *J. Org. Chem.*— 1996.— V.61, №6.— Pp.2031-2037.
7. Zhang K., Qiaoyu Z., Wei D., Ronggiang T. Hetero-Diels-Alder reactions of 2H-phospholes with allenes: synthesis and functionalization of 6-methylene-1-phosphanorbornenes // *Organic Chemistry Frontiers*.— 2021.— №8.— Pp.123-132.
8. Ramirez M., Svatoněk D., Liu P., Gard N. Origins of Endo Selectivity in Diels-Alder Reactions of Cyclic Allene Dienophiles // *Angewandte Chemie International Edition*.— 2021.— V.60, №27.— Pp.14989-14997.
9. Christov V., Ivanov I. Alkatrienyl Sulfoxides and Sulfones. V. Tandem Cyclization, Rearrangement, and Aromatization of 1- and 3-Vinylallenyl Sulfoxides and Sulfones in Diels-Alder Reaction // *Synthetic Communications*.— 2004.— V.34, №21.— Pp.3963-3973.
10. Hopf H., Sherburn M. Allenes in Diels-Alder Cycloadditions // *Synthesis*.— 2021.— №2.— Pp.321-336.
11. Nishide K., Ichihashi S., Kimura H., Katoh T. A novel attractive interaction in the Diels-Alder reaction of N-protected pyrroles with allene-1,3-dicarboxylates // *Tetrahedron Letters*.— 2001.— V.42, №52.— Pp.9237-9240.
12. Gidof R., Johansson M., Sterner O. Tandem Pd-Catalyzed Carbonylation and Intramolecular Vinyl Allene Diels-Alder Reaction toward Galiellalactone Analogues // *Org. Letters*.— 2010.— V.12.— Pp.5100-5103.
13. Manqal N., Datta A. Gold(I)-Catalyzed Intramolecular Diels-Alder Reaction: Evolution of Trappable Intermediates via Asynchronous Transition States // *J. Org. Chem.*— 2019.— №3.— Pp.435-438.
14. Boniouklian R., Ruden R. Versatile allene and carbon dioxide equivalents for the Diels-Alder reaction // *J. Org. Chem.*— 1977.— V.42, №25.— Pp.4095-4103.
15. Thadkapally S., Farshadfar K., Drew M., Richardson C. Rhodium-catalysed tetrahydro-Diels-Alder reactions of enediynes via a rhodium-stabilized cyclic allene // *Chem. Sci.*— 2020.— V.11.— Pp.10945-10950.
16. Stack D.P. Synthetic Equivalents to Acetylene and Allene in the Diels-Alder Reaction: PhD diss.— Illinois (USA), 1981.— 169 p.
17. Merzoud L., Saat A., Morell C., Chermette H. Substituent Effect on the Himbert Intramolecular Arene/Allene Diels-Alder Reaction: NBO

Alder Reaction: An Experimental and Computational Study]. *J. Org. Chem.*, 1999, vol.64, no.3, pp.976-983.

4. Jung M., Min S.-J. [Intramolecular Diels-Alder Reactions of Optically Active Allenic Ketones: Chirality Transfer in the Preparation of Substituted Oxa-Bridged Octalones]. *J. Amer. Chem. Soc.*, 2005, vol.127, pp.10834-10835.
5. Barber J., Yamano M., Ramirez M., Darzi E. [Diels-Alder cycloadditions of strained azacyclic allenes]. *Nature Chemistry*, 2018, vol.10, pp.953-960.
6. Ikeda I., Honda K., Osawa E., Shiro M. [Structure and asymmetric diels-alder reactions of optically active allene-1,3-dicarboxylates]. *J. Org. Chem.*, 1996, vol.61, no.6, pp.2031-2037.
7. Zhang K., Qiaoyu Z., Wei D., Ronggiang T. [Hetero-Diels-Alder reactions of 2H-phospholes with allenes: synthesis and functionalization of 6-methylene-1-phosphanorbornenes]. *Organic Chemistry Frontiers*, 2021, no.8, pp.123-132.
8. Ramirez M., Svatoněk D., Liu P., Gard N. [Origins of Endo Selectivity in Diels-Alder Reactions of Cyclic Allene Dienophiles]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, vol.60, no.27, pp.14989-14997.
9. Christov V., Ivanov I. Alkatrienyl Sulfoxides and Sulfones. V. [Tandem Cyclization, Rearrangement, and Aromatization of 1- and 3-Vinylallenyl Sulfoxides and Sulfones in Diels-Alder Reaction]. *Synthetic Communications*, 2004, vol.34, no.21, pp.3963-3973.
10. Hopf H., Sherburn M. [Allenes in Diels-Alder Cycloadditions]. *Synthesis*, 2021, no.2, pp.321-336.
11. Nishide K., Ichihashi S., Kimura H., Katoh T. [A novel attractive interaction in the Diels-Alder reaction of N-protected pyrroles with allene-1,3-dicarboxylates]. *Tetrahedron Letters*, 2001, vol.42, no.52, pp.9237-9240.
12. Gidof R., Johansson M., Sterner O. [Tandem Pd-Catalyzed Carbonylation and Intramolecular Vinyl Allene Diels-Alder Reaction toward Galiellalactone Analogues]. *Org. Letters*, 2010, vol.12, pp.5100-5103.
13. Manqal N., Datta A. [Gold(I)-Catalyzed Intramolecular Diels-Alder Reaction: Evolution of Trappable Intermediates via Asynchronous Transition States]. *J. Org. Chem.*, 2019, no.3, pp.435-438.
14. Boniouklian R., Ruden R. [Versatile allene and carbon dioxide equivalents for the Diels-Alder reaction]. *J. Org. Chem.*, 1977, vol.42, no.25, pp.4095-4103.
15. Thadkapally S., Farshadfar K., Drew M., Richardson C. [Rhodium-catalysed tetrahydro-Diels-Alder reactions of enediynes via a rhodium-stabilized cyclic allene]. *Chem. Sci.*, 2020, vol.11, pp.10945-10950.
16. Stack D.P. [Synthetic Equivalents to Acetylene and Allene in the Diels-Alder Reaction. PhD diss.], Illinois, USA, 1981, 169 p.
17. Merzoud L., Saat A., Morell C., Chermette H. [Substituent Effect on the Himbert Intramolecular Arene/Allene Diels-Alder Reaction: NBO Analysis and State Specific Dual

- Analysis and State Specific Dual Descriptors // *J. Amer. Chem. Soc.*— 2019.— V.123, №50.— Pp.10730-10738.
18. Kunichika S., Okamoto T., Yoshi K. Diels-Alder Reaction of Allene and Isoprene // *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univer.*— 1971.— V.49, №3.— Pp.171-178.
 19. Jhaveri P. Intramolecular Cycloadditions of Allenes with Aminofurans and Aminooxazoles: PhD diss.— Pittsburgh (USA), 2018.— 108 p.
 20. Lopez F., Mascarenas J. [4+2] and [4+3] catalytic cycloadditions of allenes // *Chem. Soc. Rev.*— 2014.— №43.— Pp.2904-2915.
 21. Prasad D., Pisella H., Wodrich M., Tsymbal A. Low-Temperature Intramolecular [4+2] Cycloaddition of Allenes with Arenes for the Synthesis of Diene Ligands // *Angewandte Chemie International Edition*.— 2021.— V.60, №10.— Pp.5475-5481.
 22. Wang Z., Tianli W., Weijun Y., Yixin L. Phosphine-Catalyzed Enantioselective [4 +2] Annulation of o-Quinone Methides with Allene Ketones // *Org. Letters*.— 2017.— V.19, №15.— Pp.4126-4129.
 - Descriptors]. *J. Amer. Chem. Soc.*, 2019, vol.123, no.50, pp.10730-10738.
 18. Kunichika S., Okamoto T., Yoshi K. [Diels-Alder Reaction of Allene and Isoprene]. *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univer.*, 1971, vol.49, no.3, pp.171-178.
 19. Jhaveri P. [Intramolecular Cycloadditions of Allenes with Aminofurans and Aminooxazoles. PhD diss.], 2018, Pittsburgh, USA, 108 p.
 20. Lopez F., Mascarenas J. [[4+2] and [4+3] catalytic cycloadditions of allenes]. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, no.43, pp.2904-2915.
 21. Prasad D., Pisella H., Wodrich M., Tsymbal A. [Low-Temperature Intramolecular [4+2] Cycloaddition of Allenes with Arenes for the Synthesis of Diene Ligands]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, vol.60, no.10, pp.5475-5481.
 22. Wang Z., Tianli W., Weijun Y., Yixin L. [Phosphine-Catalyzed Enantioselective [4 +2] Annulation of o-Quinone Methides with Allene Ketones]. *Org. Letters*, 2017, vol.19, no.15, pp.4126-4129.

З. Ф. Нуриахметова (м.н.с.), С. А. Торосян (к.х.н., с.н.с.), Ф. А. Гималова (д.х.н., проф., в.н.с.)

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ГИДРАЗИДОВ N-ЗАМЕЩЕННЫХ 4Н-ТИЕНО[3,2-*b*]ПИРРОЛ-5-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

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

Z. F. Nuriakhmetova, S. A. Torosyan, F. A. Gimalova

BIOACTIVE DERIVATIVES OF HYDRAZIDES N-SUBSTITUTED 4H-THIENO[3,2-*b*]PYRROL-5-CARBOXYLIC ACID

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

Обобщены результаты собственных исследований авторов по синтезу и превращениям гидразидов N-замещенных производных 4Н-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоновой кислоты. Рассмотрены методы ацилирования этих гидразидов хлорангидридами кислот, реакции конденсации с различными ароматическими альдегидами, фурфуролом и тиофен-2-карбальдегидом и др. Также показаны превращения их в δ -связанные с фрагментом 4-бензилтиено[3,2-*b*]пиррол-5-ила *бис*-гетероциклы и производные лактамной природы. Приведены данные по изучению противотуберкулезной активности и цитотоксичности полученных соединений.

Ключевые слова: 4Н-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоновая кислота; N-замещенные; азетидинон; арил(гетарил)иденгидразиды; ароматические и гетероциклические альдегиды; ацилирование; *бис*-гетероциклы; гидразид; производные; синтез; 1,3,4-оксадиазол.

This review contains the results of own researches on the synthesis and conversion of hydrazides of N-substituted derivatives of 4H-thieno[3,2-*b*]pyrrole-5-carboxylic acid. Methods of acylation of these hydrazides with acid chlorides, condensation reactions with furfural, thiophene-2-carbaldehyde and various aromatic aldehydes, their transformations into *bis*-heterocycles, δ -bound with the 4-benzylthieno[3,2-*b*]pyrrol-5-yl, and in lactam derivatives are also considered. The data on the study of the antituberculous activity and cytotoxicity of the obtained compounds are presented.

Key words: acylation; aromatic and heterocyclic aldehydes; arylidene and hetarylidene hydrazides; azetidinone; *bis*-heterocycles; derivatives; 4H-thieno[3,2-*b*]pyrrole-5-carboxylic acid; hydrazide; N-substituted; synthesis; 1,3,4-oxadiazole.

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

The work was carried out on the topic No. АААА-А20-120012090021-4 of the state assignment of the Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences.

Актуальная проблема современной медицины на сегодня — это борьба с вирусными, онкологическими и другими заболеваниями.

Больше половины всех известных природных и синтетических биологически активных веществ принадлежит к классу гетероцикли-

ческих соединений. Среди таких структур можно выделить производные пиррола и тиофена, а также би- и трициклические системы на их основе. В связи с этим разработка новых методов синтеза и поиск новых гетероциклических соединений в ряду зарекомендовавших себя в качестве перспективных базовых систем в поиске эффективных фармакологических

Дата поступления 05.09.21

агентов являются важнейшими задачами в области органической и медицинской химии.

Соединения, содержащие тиено[3,2-*b*]пиррольный остов, находят разноплановое применение в медицинской химии. Так, производные тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоксамидов проявляют широкий спектр противовирусной активности: являются ингибиторами вируса *Chikungunya Virus*^{1,2}, нейротропных альфавирусов^{3,4}, ингибиторами фермента NS5В полимеразы вируса гепатита С⁵⁻⁸ и др. Среди них найдены обратимые ингибиторы лизин-специфичных деметелаз, регулирующих метилирование гистонов, что открывает перспективы использования их в онкологии⁹⁻¹². Помимо этого, известно запатентованное изобретение, относящееся к способам использования в качестве ингибиторов гликогенфосфорилазы¹³.

В данном миниобзоре рассмотрены разработанные авторами методы синтеза новых производных ряда 4Н-тиено[3.2-*b*]пиррол-5-карбоновой кислоты на основе его N-замещенных гидразидов в поиске биологически активных соединений.

В русле поиска новых туберкулостатических агентов были проведены синтезы гидразидов N-замещенных производных 4Н-тиено[3.2-*b*]пиррол-5-карбоновой кислоты. Для этого кар-

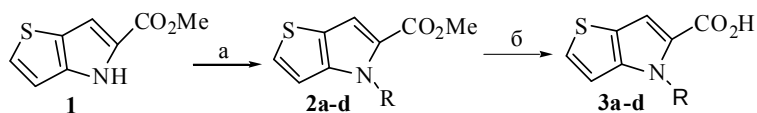
боксильные группы кислот **3a-d** активировали в виде имидазолилпроизводных **4a-d**¹⁴ и вводили в реакцию с гидразингидратом в кипящем этаноле.

Образующиеся при этом гидразиды после ацилирования хлорангидридами хлор-, дихлоруксусной и метакриловой кислот привели к блокам **6c**, **7a-d**, **8b,c**, содержащим удобную для последующего модифицирования терминальную функционализацию. Окисление замещенного гидразида **7** тетраацетатом свинца дало диазосоединение **9** (схема 2)¹⁵.

Аналогичный соединениям **6** и **7** смешанный гидразид **12** получен реакцией хлорангидрида **10** с гидразидом **11** из пиридин-2,5-дикарбоновой кислоты (схема 3).

При тестировании гидразида **5c** и его ацилированных производных **7c** и **8c** в Республиканском клиническом противотуберкулезном диспансере (г. Уфа) на наличие противотуберкулезной активности соединения **7c** показало умеренную противотуберкулоstaticкую активность (схема 2).

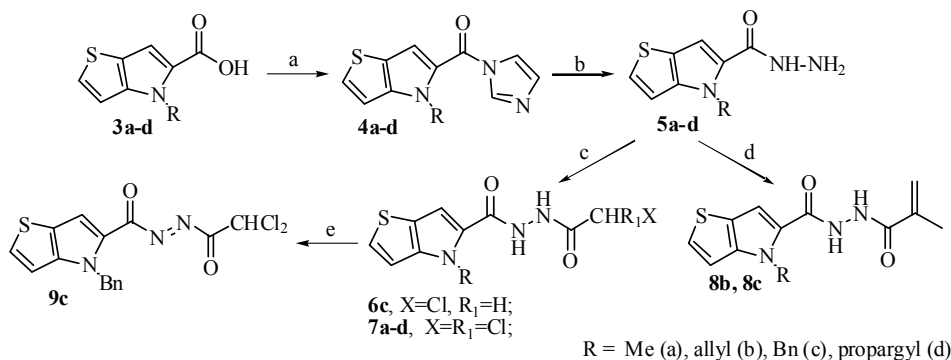
Следует отметить, что наиболее эффективными для лечения туберкулеза остаются препараты, являющиеся гидрамидами ароматических и гетероароматических кислот (изониазид, фтивазид, метазид и др.)^{16,17}.



R = Me (a), allyl (b), Bn (c), propargyl (d)

Реагенты и условия: а) NaH, MeI или RBr, NBU₄I, ТГФ, 65-95%;
б) LiOH, EtOH/H₂O, 83-87%;

Схема 1



Реагенты и условия: а) CDI, CH₂Cl₂, rt; б) hydrazine hydrate, EtOH, reflux; в) CClH₂COC1 or Cl₂HCOC1, Py, CHCl₃, reflux; д) ClC(O)CMe=CH₂, Py, CHCl₃, reflux; е) Pb(OAc)₄, CH₂Cl₂.

Схема 2

Учитывая актуальность поиска новых противотуберкулезных средств ^{18,19}, авторами были изучены реакции гидразида **5c** с некоторыми ароматическими и гетероароматическими альдегидами в стандартных условиях (кипение в этаноле) ²⁰. Высокоплавкие окрашенные кристаллические продукты конденсации **13-19** получали с высокими выходами (схема 4) и очищали кристаллизацией из смеси ацетон-петролейный эфир. Структура полученных соединений подтверждена данными ИК-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

В отличие от большинства продуктов, полученных в виде единственных изомеров, соединения **14** и **17** были выделены в виде смеси син- и анти-изомеров в соотношении -3:1 и 2:3 соответственно (по интегралам протонов CH₂Ph-группы в спектре ПМР).

Полученные арил(гетарил)иденгидразиды **13-15**, **17** и соединение **7c** были исследованы в Институте биохимии и генетики УФИЦ РАН на цитотоксичность. Среди них соединение **14** показало высокую активность в отношении клеток гепатоцеллюлярной карциномы человека HepG2 (IC₅₀ 4.97 мкМ) и культуры клеток эмбриональной почки НЕК293 (IC₅₀ 4.88 мкМ). Соединение **15** показало умеренную активность в отношении этих же линий клеток.

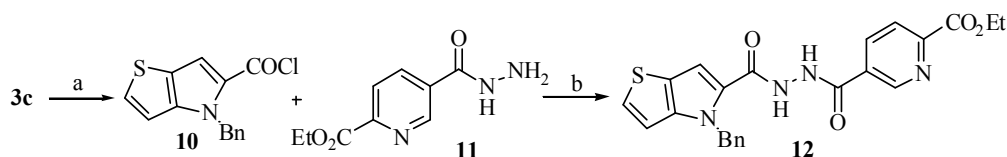
Известно, что многие производные четырех- и пятичленных азотсодержащих гетероциклических соединений, в частности, 1,3,4-оксадиазолы, 1,2,4-триазолы, азетидиноны, обладают высокой биологической активностью: антибактериальной, фунгицидной, проти-

вовоспалительной, антираковой, обезболивающей, гипогликемической, противомаларийной, противотуберкулезной и др. ²¹⁻²⁵.

Несмотря на разнообразие имеющихся лекарственных препаратов, проблема поиска новых высокоэффективных и малотоксичных соединений остается актуальной. Это обусловлено снижением эффективности лекарственных препаратов из-за появления резистентных форм микроорганизмов, наличием побочного действия, а также ограниченным сроком годности лекарственных форм.

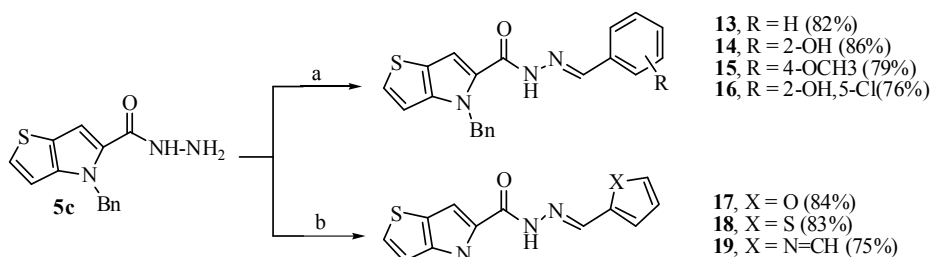
Поэтому авторами на примере гидразида 4-бензилтиено[3.2-*b*]пиррол-5-карбоновой кислоты **5c** были продемонстрированы примеры построения 1,3,4-оксадиазолов и азетидинов, δ -связанных с тиенопиррольным фрагментом, в частности, соединений **20-22**, **24**, **27-30** (схемы 5 и 6). Последние, содержащие в структуре две активные фармакофорные субъединицы, представляют интерес, с одной стороны, как новые потенциально биоактивные гетероциклы ²⁶⁻³⁰, а с другой стороны, как синтетически привлекательные базисные платформы для последующего модифицирования.

В синтезе *бис*-гетероциклов, в основном, использованы известные методы и реакции (схема 5) ^{31,32}. Так, внутримолекулярная ω -циклизация гидразида **5c** гладко протекает в среде водного КОН с CS₂, последующей обработкой образующегося соединения **20** метиловым эфиром бромуксусной кислоты получают производное 1,3,4-оксадиазола **21**.



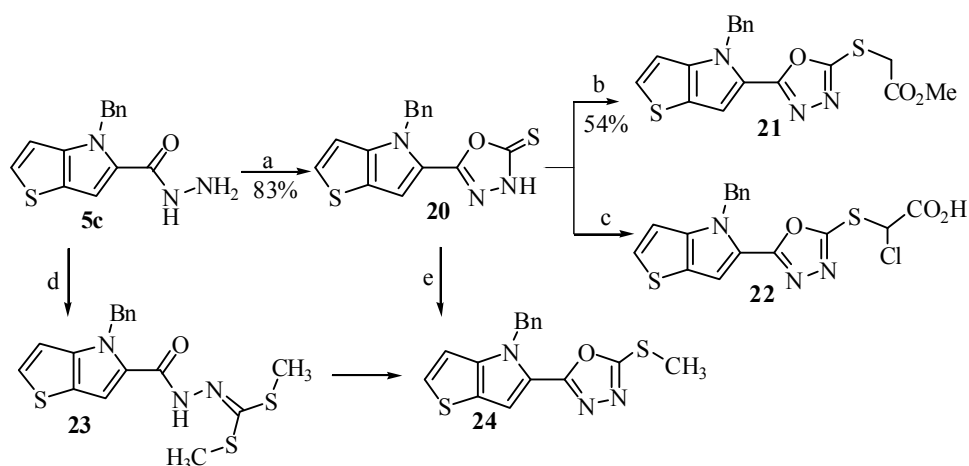
Реагенты и условия: а) (COCl)₂, CH₂Cl₂, DMF, 0°C; б) Py, 0°C--> reflux.

Схема 3



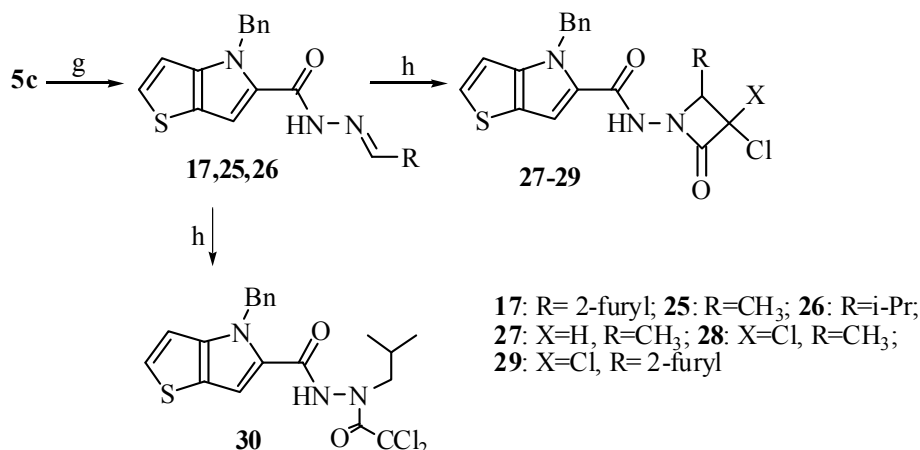
Реагенты и условия: а) , EtOH, reflux; б) , EtOH, reflux.

Схема 4



Реагенты и условия: а) CS_2 , KOH (aq.), EtOH , reflux; б) $\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$, K_2CO_3 , Me_2CO ; в) $\text{Cl}_2\text{CHCO}_2\text{H}$, KOH , $\text{Me}_2\text{CO}-\text{H}_2\text{O}$; д) CS_2 , KOH (aq.), $\text{EtOH}-\text{H}_2\text{O}$, $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{rt}$; CH_3I ; е) CH_3I , K_2CO_3 , Me_2CO .

Схема 5



Реагенты и условия: g) CH_3CHO , *i*-масляный альдегид, EtOH , кипяч.; h) Cl_2CHCOCl или ClCH_2COCl , DIPEA, CHCl_3 .

Схема 6

Взаимодействие **20** с дихлоруксусной кислотой в системе $\text{KOH}/\text{Me}_2\text{CO}-\text{H}_2\text{O}$ приводит с хорошим выходом к кислоте **22**. Проведение реакции **5c** с CS_2 в этаноле в присутствии водного раствора KOH и последующая обработка реакционной массы MeI дает соединение **23**, которое легко циклизуется в оксадиазольное производное **24**. Соединение **23** удалось выделить в чистом виде повторной хроматографией из смеси с **24**. В свою очередь оксадиазол **24** получен в индивидуальном виде взаимодействием тиона **20** с MeI в присутствии K_2CO_3 в ацетоне.

Серия азетидиноновых производных **27-29** получена реакцией [2+2]-циклоприсоединения к полученным взаимодействием гидразида

5c с уксусным альдегидом или фурфуролом гидразонам **25** и **17** ²⁰ соответствующих хлоркетенов, генерируемых из хлор- или дихлорацетилхлоридов действием диизопропилэтиламина (DIPEA) (схема 6). В случае же гидразона **26** реакция с дихлоркетеном привела к ациклическому соединению **30**.

Полученные соединения **21, 22, 24** и **27-29** исследуются на предмет обнаружения противотуберкулезной и антибактериальной активностей ³³.

Таким образом, в данном обзоре авторами продемонстрирована перспективность синтеза гидразидов 4-замещенных производных 4Н-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоновой кислоты и превращения их производных в потенциально фармакологически активные соединения.

Литература

1. Ching K.-Ch., Kam Y.-W., Merits A., Ng L. F. P., Chai C. L. L. Trisubstituted thieno[3,2-*b*]pyrrole-5-carboxamides as potent inhibitors of alphaviruses // *J. Med. Chem.*— 2015.— V.58, №23.— Pp.9196-9213.
2. Ching K.-Ch., Tran T. N. Q., Amrun S. N., Kam Y.-W., Ng L. F. P., Chai Ch. L. L. Structural optimizations of thieno[3,2-*b*]pyrrole derivatives for the development of metabolically stable inhibitors of *chikungunya virus* // *J. Med. Chem.*— 2017.— V.60, №7.— Pp.3165-3186.
3. Peng W., Peltier D. C., Larsen M. J., Kirchhoff P. D., Larsen S. D., Neubig R. R., Miller D. J. Identification of thieno[3,2-*b*]pyrrole derivatives as novel small molecule inhibitors of neurotropic alphaviruses // *The Journal of Infectious Diseases.*— 2009.— V.199.— Pp.950-957.
4. Sindac J. A., Yestrepky B. D., Barraza S. J., Bolduc K. L., Blakely P. K., Keep R. F., Irani D. N., Miller D. J., Larsen S. D. Novel inhibitors of neurotropic alphavirus replication that improve host survival in a mouse model of acute viral encephalitis // *J. Med. Chem.*— 2012.— V.55.— Pp.3535-3545.
5. Sartori L., Mercurio C., Amigoni F., Cappa A., Faga G., Fattori R., Legnaghi E., Ciossani G., Mattevi A., Meroni G., Moretti L., Cecatiello V., Pasqualato S., Romussi A., Thaler F., Trifiro P., Villa M., Vultaggio S., Botrugno O.A., Dessanti P., Minucci S., Zagarri E., Carettoni D., Iuzzolino L., Varasi M., Vianello P. Thieno[3,2-*b*]pyrrole-5-carboxamides as new reversible inhibitors of histone lysine demethylase KDM1A/LSD1. Part 1: High throughput screening and preliminary exploration // *J. Med. Chem.*— 2017.— V.60.— Pp.1673-1692.
6. Wang X., Zhang C., Zhang X. Design, synthesis and biological evaluation of tetrahydroquinoline based reversible LSD1 inhibitors // *European Journal of Medicinal Chemistry.*— 2020.— №194.— Pp.112243-112262.
7. Kashyap V., Ahmad S., Nilsson E. M. The lysine specific demethylase 1 (LSD1/KDM1A) regulates VEGF-A expression in prostate cancer // *Mol. Oncol.*— 2013.— V.7, №3.— Pp.555-566.
8. Vianello P., Sartori L., Amigoni F., Cappa A., Faga G., Fattori R., Legnaghi E., Ciossani G., Mattevi A., Meroni G., Moretti L., Cecatiello V., Pasqualato S., Romussi A., Thaler F., Trifiro P., Botrugno O. A., Villa M., Dessanti P., Minucci S., Vultaggio S., Zagarri E., Varasi M., Mercurio C. Thieno[3,2-*b*]pyrrole-5-carboxamides as new reversible inhibitors of histone lysine demethylase KDM1A/LSD1. Part 2: Structure based drug design and structure-activity relationship // *J. Med. Chem.*— 2017.— V.60, №5.— Pp.1693-1715.
9. Ontoria J. M., Hernando J. I. M., Malancona S., Attenni B., Stansfield I., Conte I., Ercolani C., Habermann J., Ponzi S., Filippo M. D., Koch U., Rowley M., Narjes F. Identification of thieno[3,2-*b*]pyrroles as allosteric inhibitors of hepatitis C virus NS5B polymerase // *Bioorg. Med. Chem. Lett.*— 2006.— V.16.— Pp.4026-4030.

References

1. Ching K.-Ch., Kam Y.-W., Merits A., Ng L. F. P., Chai C. L. L. [Trisubstituted thieno[3,2-*b*]pyrrole-5-carboxamides as potent inhibitors of alphaviruses]. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2015, vol.58, no.23, pp.9196-9213.
2. Ching K.-Ch., Tran T. N. Q., Amrun S. N., Kam Y.-W., Ng L. F. P., Chai Ch. L. L. [Structural optimizations of thieno[3,2-*b*]pyrrole derivatives for the development of metabolically stable inhibitors of *chikungunya virus*]. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2017, vol.60, no.7, pp.3165-3186.
3. Peng W., Peltier D. C., Larsen M. J., Kirchhoff P. D., Larsen S. D., Neubig R. R., Miller D. J. [Identification of thieno[3,2-*b*]pyrrole derivatives as novel small molecule inhibitors of neurotropic alphaviruses]. *The Journal of Infectious Diseases*, 2009, vol.199, pp.950-957.
4. Sindac J. A., Yestrepky B. D., Barraza S. J., Bolduc K. L., Blakely P. K., Keep R. F., Irani D. N., Miller D. J., Larsen S. D. [Novel inhibitors of neurotropic alphavirus replication that improve host survival in a mouse model of acute viral encephalitis]. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2012, vol.55, pp.3535-3545.
5. Sartori L., Mercurio C., Amigoni F., Cappa A., Faga G., Fattori R., Legnaghi E., Ciossani G., Mattevi A., Meroni G., Moretti L., Cecatiello V., Pasqualato S., Romussi A., Thaler F., Trifiro P., Villa M., Vultaggio S., Botrugno O.A., Dessanti P., Minucci S., Zagarri E., Carettoni D., Iuzzolino L., Varasi M., Vianello P. [Thieno[3,2-*b*]pyrrole-5-carboxamides as new reversible inhibitors of histone lysine demethylase KDM1A/LSD1. Part 1: High throughput screening and preliminary exploration]. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2017, vol.60, pp.1673-1692.
6. Wang X., Zhang C., Zhang X. [Design, synthesis and biological evaluation of tetrahydroquinoline based reversible LSD1 inhibitors]. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2020, no.194, pp. 112243-112262.
7. Kashyap V., Ahmad S., Nilsson E. M. [The lysine specific demethylase 1 (LSD1/KDM1A) regulates VEGF-A expression in prostate cancer]. *Molecular Oncology*, 2013, vol.7, no.3, pp.555-566.
8. Vianello P., Sartori L., Amigoni F., Cappa A., Faga G., Fattori R., Legnaghi E., Ciossani G., Mattevi A., Meroni G., Moretti L., Cecatiello V., Pasqualato S., Romussi A., Thaler F., Trifiro P., Botrugno O. A., Villa M., Dessanti P., Minucci S., Vultaggio S., Zagarri E., Varasi M., Mercurio C. [Thieno[3,2-*b*]pyrrole-5-carboxamides as new reversible inhibitors of histone lysine demethylase KDM1A/LSD1. Part 2: Structure based drug design and structure-activity relationship]. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2017, vol.60, no.5, pp.1693-1715.
9. Ontoria J. M., Hernando J. I. M., Malancona S., Attenni B., Stansfield I., Conte I., Ercolani C., Habermann J., Ponzi S., Filippo M. D., Koch U., Rowley M., Narjes F. [Identification of thieno[3,2-*b*]pyrroles as allosteric inhibitors of hepatitis C virus NS5B polymerase]. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2006, vol.16, pp.4026-4030.

10. Malancona S., Hernando J. I. M., Attenni B., Ontoria J. M., Narjes F. Improved modular synthesis of thieno[3,2-*b*]pyrroles and thieno[2,3-*b*]pyrroles // *Tetrahedron Lett.*— 2009.— V.50.— Pp.1625-1628.
11. Hernando J. I. M., Ontoria J. M., Malancona S., Attenni B., Fiore F., Bonelli F., Koch U., Marco S. D., Colarusso S., Ponzi S., Gennari N., Vignetti S. E., Ferreira M. d. R. R., Habermann J., Rowley M., Narjes F. Optimization of thienopyrrole-based finger-loop inhibitors of the hepatitis C virus NS5B polymerase // *ChemMedChem.*— 2009.— №4.— Pp.1695.
12. Patent WO №2008/008912. Antiviral agents / Schmitz F. U., Roberts C. D., Griffith R. C., Botyanszki J., Pham S. M. // 2008.
13. Patent WO №2005/020987 Heterocyclic amide derivatives which possess glycogen phosphorylase inhibitory activity / Birch A. M., Simpson I., Stocker A., Whittamore P. R. O. // 2005.
14. Torosyan S. A., Nuriakhmetova Z. F., Zagitov V. V., Gimalova F. A., Miftakhov M. S. New 4H-thieno[3,2-*b*]pyrrole-5-carboxamides // *Chem. Heterocycl. Compd.*— 2018.— V.54, №8.— Pp.819-822.
15. Торосян С. А., Нуриахметова З. Ф., Гималова Ф. А., Егоров В. А., Мифтахов М. С. Гидразиды 4H-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоновых кислот и производные // *ЖОрХ.*— 2020.— Т.56, №9.— С.1369-1375.
16. Hu Y.Q., Zhang S., Zhao F., Gao C., Feng L.S., Lv Z.S., Xu Z., Wu X. Isoniazid derivatives and their anti-tubercular activity // *Eur. J. Med. Chem.*— 2017.— V.133.— Pp.255-267.
17. Олудина Ю. Н., Волошина А. Д., Кулик Н. В., Зобов В. В., Бухаров С. В., Тагашева Р. Г., Нугуманова Г. Н., Бурилов А. Р., Кравченко М. А., Скорняков С. Н., Русинов Г. Л. Синтез, токсичность и противотуберкулезная активность производных изониазида, содержащих пространственно-затрудненные фенольные фрагменты // *Химико-фармацевтический журнал.*— 2014.— Т.48, №1.— С.8-10.
18. Нечаев О. Б. Эпидемическая ситуация по туберкулезу в России // *Tuberculosis and Lung Diseases.*— 2018.— Т.96, №8.— С.15-24.
19. Elsaman T., Mohamed M. S., Mohamed M. A. Current development of 5-nitrofur-2-yl derivatives as antitubercular agents // *Bioorganic Chemistry.*— 2019.— V.88.— Pp.102969-102984.
20. Торосян С. А., Нуриахметова З. Ф., Гималова Ф. А., Мифтахов М. С. Ароматические и гетероароматические гидразиды 4-бензил-4H-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоновой кислоты // *ЖОрХ.*— 2021.— Т.57, №1.— С.115-120.
21. Farghaly A.-R., Haider N., Lee D.-H. Synthesis of new PMB-substituted indoles containing 1,3,4-oxadiazole and 1,2,4-triazole units // *J. Heterocycl. Chem.*— 2012.— V.49, №4.— Pp. 799-805.
22. Schlecker R., Thieme P.C. The synthesis of antihypertensive 3-(1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenoxypentanolamines // *Tetrahedron.*— 1988.— V.44, №11.— Pp.3289-3294.
23. Nagalakshmi G. Synthesis, antimicrobial and antiinflammatory activity of 2,5-disubstituted-
10. Malancona S., Hernando J. I. M., Attenni B., Ontoria J. M., Narjes F. [Improved modular synthesis of thieno[3,2-*b*]pyrroles and thieno[2,3-*b*]pyrroles]. *Tetrahedron Letters*, 2009, vol.50, pp. 1625-1628.
11. Hernando J. I. M., Ontoria J. M., Malancona S., Attenni B., Fiore F., Bonelli F., Koch U., Marco S. D., Colarusso S., Ponzi S., Gennari N., Vignetti S. E., Ferreira M. d. R. R., Habermann J., Rowley M., Narjes F. [Optimization of thienopyrrole-based finger-loop inhibitors of the hepatitis C virus NS5B polymerase]. *ChemMedChem.*, 2009, no.4. pp.1695-1713.
12. Schmitz F. U., Roberts C. D., Griffith R. C., Botyanszki J., Pham S. M. [Antiviral agents]. Patent WO no.2008/008912, 2008.
13. Birch A. M., Simpson I., Stocker A., Whittamore P. R. O. [Heterocyclic amide derivatives which possess glycogen phosphorylase inhibitory activity]. Patent WO no.2005/020987, 2005.
14. Torosyan S. A., Nuriakhmetova Z. F., Zagitov V. V., Gimalova F. A., Miftakhov M. S. [New 4H-thieno[3,2-*b*]pyrrole-5-carboxamides]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2018, vol.54, no.8, pp. 819-822.
15. Torosyan S.A., Nuriakhmetova Z.F., Gimalova F.A., Egorov V.A., Miftakhov M.S. [4H-thieno[3,2-*b*]pyrrole-5-carbohydrazides and their derivatives]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2020, vol.56, no.9, pp.1545-1549.
16. Hu Y.Q., Zhang S., Zhao F., Gao C., Feng L.S., Lv Z.S., Xu Z., Wu X. [Isoniazid derivatives and their anti-tubercular activity]. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2017, vol. 133, pp. 255-267.
17. Oludina Yu.N., Bukharov S.V., Tagasheva R.G., Nugumanova G.N., Voloshina A.D., Kulik M.V., Zobov V.V., Burilov A.R., Kravchenko M.A., Skorniyakov S.N., Rusinov G.L. [Synthesis, toxicity, and antituberculosis activity of isoniazid derivatives containing sterically hindered phenols]. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2014, vol.48, no.1, pp.5-7.
18. Nechaev O. B. [TB situation in Russia]. *Tuberculosis and Lung Diseases*, 2018, vol.96, no.8, pp.15-24.
19. Elsaman T., Mohamed M. S., Mohamed M. A. [Current development of 5-nitrofur-2-yl derivatives as antitubercular agents]. *Bioorganic Chemistry*, 2019, vol. 88, pp. 102969-102984.
20. Torosyan S.A., Nuriakhmetova Z.F., Gimalova F.A., Miftakhov M.S. [Aromatic and heteroaromatic 4-benzyl-4H-thieno[3,2-*b*]pyrrole-5-carbohydrazides]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2021, vol.57, no.1, pp.117-120.
21. Farghaly A.-R., Haider N., Lee D.-H. [Synthesis of new PMB-substituted indoles containing 1,3,4-oxadiazole and 1,2,4-triazole units]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2012, vol. 49, no.4, pp. 799-805.
22. Schlecker R., Thieme P.C. [The synthesis of antihypertensive 3-(1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenoxypentanolamines]. *Tetrahedron*, 1988, vol.44, no.11, pp.3289-3294.
23. Nagalakshmi G. [Synthesis, antimicrobial and antiinflammatory activity of 2,5-disubstituted-

- 1,3,4-oxadiazoles // *Indian J. Pharm. Sci.*— 2008.— V.70, №1. Pp.49-55.
24. Xiao H., Li P., Hu J., Li R., Wu L., Guo D. Synthesis and antibacterial activity of novel 5,5'-(pyridine-2,6-diyl)bis(4-arylideneamino-3-mercapto-1,2,4-triazole)-related derivatives // *Appl. Biochem. Biotechnol.*— 2014.— V.172, №4.— Pp.2188-2196.
25. Moulin A., Bibian M., Blayo A.-L., El Habnoui S., Martinez J., Fehrentz J.-A. Synthesis of 3,4,5-trisubstituted-1,2,4-triazoles // *Chem. Rev.*— 2010.— V.110, №4.— Pp.1809-1827.
26. Banday M.R., Mattoo R.H., Rauf A. Synthesis, characterization and anti-bacterial activity of 5-(alkenyl)-2-amino- and 2-(alkenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazoles // *J. Chem. Sci.*— 2010.— V.122, №2.— Pp. 177-182.
27. Jin L., Chen J., Song B., Chen Z., Yang S., Li Q., Hu D., Xu R. Synthesis, structure, and bioactivity of N'-substituted benzylidene-3,4,5-trimethoxybenzohydrazide and 3-acetyl-2-substituted phenyl-5-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-2,3-dihydro-1,3,4-oxadiazole derivatives // *Bioorg. Med. Chem. Lett.*— 2006.— V.16, №19.— Pp.5036-5040.
28. Dolman S. J., Gosselin F., O'Shea P. D., Davies I. W. Superior reactivity of thiosemicarbazides in the synthesis of 2-amino-1,3,4-oxadiazoles // *J. Org. Chem.*— 2006.— V.71, №25.— Pp.9548-9551.
29. Mullican M. D., Wilson M. W., Connor D. T., Kostlan C. R., Schrier D. J., Dyer R. D. Design of 5-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazoles, -1,3,4-oxadiazoles, and -1,2,4-triazoles as orally active, nonulcerogenic antiinflammatory agents // *J. Med. Chem.*— 1993.— V.36, №8.— Pp.1090-1099.
30. Berks A. H. Preparations of two pivotal intermediates for the synthesis of 1- β -methyl carbapenem antibiotics // *Tetrahedron.*— 1996.— V.52, №2.— Pp.331-375.
31. Агекян А. А., Мкрян Г. Г., Паносян Г. А., Сафарян А. С., Аракелян А. Г., Степанян Г. М. Синтез и антибактериальная активность новых 4-метоксифенилтетрагидропиранзамещенных 1,3,4-оксадиазолов // *ЖОрХ.*— 2020.— Т.56, №2.— С.283-289.
32. Abdel-Aziz H. A., Hamdy N. A., Farag A. M., Fakhr I. M. I. Synthesis and Reactions of 3-methylthiazolo[3,2-*a*]benzimidazole-2-carboxylic acid hydrazide: Synthesis of some new pyrazole, 1,3-thiazoline, 1,2,4-triazole and 1,2,4-triazolo[3,4-*b*]-1,3,4-thiadiazine derivatives pendant to thiazolo[3,2-*a*]benzimidazole moiety // *J. Chin. Chem. Soc.*— 2007.— V.54, №6.— Pp.1573-1582.
33. Торосян С. А., Нуриахметова З. Ф., Востриков Н. С., Гималова Ф. А. Производные 4-бензилтиено[3,2-*b*]пиррола, несущие остатки 1,3,4-оксадиазола и азетидинона // *ЖОрХ.*— 2021.— Т.57, №9.— С.1314-1321.
- 1,3,4-oxadiazoles]. *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2008, vol.70, no.1. pp.49-55.
24. Xiao H., Li P., Hu J., Li R., Wu L., Guo D. [Synthesis and antibacterial activity of novel 5,5'-(pyridine-2,6-diyl)bis(4-arylideneamino-3-mercapto-1,2,4-triazole)-related derivatives]. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 2014, vol.172, no.4, pp. 2188-2196.
25. Moulin A., Bibian M., Blayo A.-L., El Habnoui S., Martinez J., Fehrentz J.-A. [Synthesis of 3,4,5-trisubstituted-1,2,4-triazoles]. *Chemical Reviews*, 2010, vol. 110, no.4, pp.1809-1827.
26. Banday M.R., Mattoo R.H., Rauf A. [Synthesis, characterization and anti-bacterial activity of 5-(alkenyl)-2-amino- and 2-(alkenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazoles]. *Journal of Chemical Sciences*, 2010, vol. 122, no.2, pp. 177-182.
27. Jin L., Chen J., Song B., Chen Z., Yang S., Li Q., Hu D., Xu R. [Synthesis, structure, and bioactivity of N'-substituted benzylidene-3,4,5-trimethoxybenzohydrazide and 3-acetyl-2-substituted phenyl-5-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-2,3-dihydro-1,3,4-oxadiazole derivatives]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2006, vol. 16, no.19, pp. 5036-5040.
28. Dolman S. J., Gosselin F., O'Shea P. D., Davies I. W. [Superior reactivity of thiosemicarbazides in the synthesis of 2-amino-1,3,4-oxadiazoles]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2006, vol. 71, no.25, pp. 9548-9551.
29. Mullican M. D., Wilson M. W., Connor D. T., Kostlan C. R., Schrier D. J., Dyer R. D. [Design of 5-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazoles, -1,3,4-oxadiazoles, and -1,2,4-triazoles as orally active, nonulcerogenic antiinflammatory agents]. *Journal of Medicinal Chemistry*, 1993, vol. 36, no.8, pp. 1090-1099.
30. Berks A. H. [Preparations of two pivotal intermediates for the synthesis of 1- β -methyl carbapenem antibiotics]. *Tetrahedron*, 1996, vol.52, no.2, pp.331-375.
31. Aghekyan A.A., Mkryan G.G., Panosyan H.A., Safaryan A.S., Stepanyan H.M. [Synthesis and antibacterial activity of novel (4-methoxyphenyl)-tetrahydropyranyl-substituted 1,3,4-oxadiazoles]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2020, vol.56, no.2, pp.281-286.
32. Abdel-Aziz H. A., Hamdy N. A., Farag A. M., Fakhr I. M. I. [Synthesis and Reactions of 3-methylthiazolo[3,2-*a*]benzimidazole-2-carboxylic acid hydrazide: Synthesis of some new pyrazole, 1,3-thiazoline, 1,2,4-triazole and 1,2,4-triazolo[3,4-*b*]-1,3,4-thiadiazine derivatives pendant to thiazolo[3,2-*a*]benzimidazole moiety]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2007, vol. 54, no.6, pp. 1573-1582.
33. Torosyan S. A., Nuriakhmetova Z. F., Vostrikov N. S., Gimalova F. A. *Proizvodnyye 4-benziltiyeno[3.2-*b*]pirrola, nesushchiye ostatki 1,3,4-oksadiazola i azetidiona* [Synthesis of 4-benzylthieno[3,2-*b*]pyrrol derivatives with fragments of 1,3,4-oxadiazol and azetidinone]. *Zhurnal organicheskoy khimii* [Russian Journal of Organic Chemistry], 2021, vol.57, no.9, pp.1314-1321.

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

СЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ (Z)-АЛЛИАМИНОВ С ПОМОЩЬЮ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ ТРЕТИЧНЫХ ПРОПАРГИЛАМИНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПЛЕКСОВ НИЗКОВАЛЕНТНОГО НИОБИЯ

¹ Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, лаборатория каталитического синтеза
450075, г. Уфа, пр. Октября 141; e-mail: saogabdullinsao@gmail.com, kadikritan@gmail.com, ilfir.ramazanov@gmail.com

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

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

SELECTIVE SYNTHESIS OF (Z)-ALLIAMINES BY REDUCTION OF SUBSTITUTED TERTIARY PROPARGYLAMINES UNDER THE ACTION OF COMPLEXES OF LOW-VALENT NIOBIUM

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

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

Обнаружено, что взаимодействие N,N-дизамещенных пропаргиламинов с 3 эквив. металлического магния и 4 эквив. хлорида ниобия(V) в растворе бензола и 1,2-диметоксиэтана сопровождается регио- и стереоселективным образованием продуктов восстановления тройной связи — (Z)-аллиаминов с высоким выходом. В результате дейтерирования реакционной массы получены соответствующие дидейтерированные (Z)-аллиламины. Из результатов проведенного исследования следует, что реакция замещенных пропаргиламинов с генерированным *in situ* комплексом низковалентного ниобия (на основе взаимодействия NbCl_5 с металлическим магнием) является эффективным инструментом для получения аллиламинов с 1,2-дизамещенной двойной связью. Установлено, что хорошо известный подход для восстановления алкинов, основанный на применении системы реагентов $\text{TaCl}_5\text{-Mg}$, не работает по отношению к 2-алкиниламином. Таким образом, в данной статье выявлено различие в поведении двух систем реагентов — $\text{NbCl}_5\text{-Mg}$ и $\text{TaCl}_5\text{-Mg}$, по отношению к азотсодержащим ацетиленам.

Ключевые слова: замещенные третичные пропаргиламины; металлический магний; хлорид ниобия(V).

It was found, that the reaction of N,N-disubstituted propargylamines with 3 equiv. of metallic magnesium and 4 equiv. of niobium(V) chloride in a solution of benzene and 1,2-dimethoxyethane is accompanied by regio- and stereoselective formation of triple bond reduction products — (Z)-alliamines in high yield. It follows from the study that the reaction of substituted propargylamines with an *in situ* generated low-valence niobium complex (based on the interaction of NbCl_5 with metallic magnesium) is an effective tool for obtaining allylamines with a 1,2-disubstituted double bond. It was found that the well-known approach for the reduction of alkynes based on the use of the $\text{TaCl}_5\text{-Mg}$ reagent system does not work for 2-alkynylamines. Thus, this article reveals a difference in the behavior of two reagent systems — $\text{NbCl}_5\text{-Mg}$ and $\text{TaCl}_5\text{-Mg}$, in relation to nitrogen-containing alkynes.

Key words: metallic magnesium; niobium(V) chloride; substituted tertiary propargylamines.

Дата поступления 08.07.21

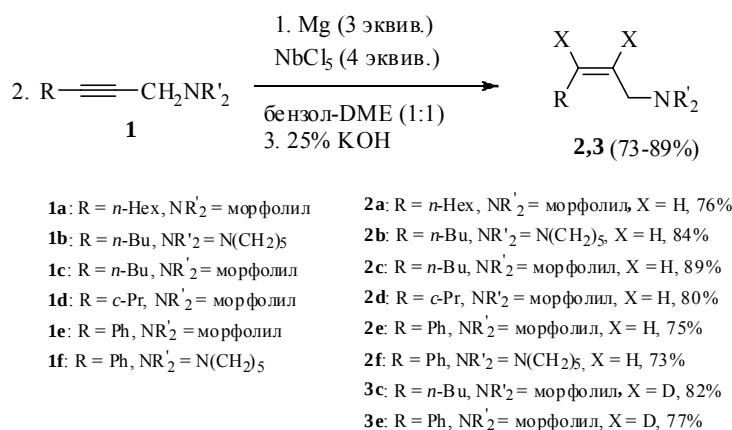
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Проект № 19-73-10113). Синтез исходных субстратов - замещенных 2-алкиниламинов был осуществлен на основе CuI-катализируемой реакции аминометилирования терминальных ацетиленов с помощью водного раствора формальдегида и вторичного амина в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ (№АААА-А19-119022290009-3, №АААА-А19-119022290008-6 (2019-2021)). Исследование структуры синтезированных соединений выполнено с использованием оборудования Регионального центра коллективного пользования «Агидель» (Институт нефтехимии и катализа РАН).

Использование металлического магния в качестве восстановителя в реакциях генерирования комплексов низковалентного переходного металла хорошо представлено на многочисленных примерах получения титаноцен- и цирконоцен-алкиновых комплексов. Розенталем и Бурлаковым^{1,2} осуществлен обширный цикл работ по получению алкиновых комплексов титаноцена и цирконоцена, основанный на первоначальных исследованиях Вольпина и Шура^{3,4}. Зачастую ценность получаемых металл-алкиновых комплексов переходных металлов заключается в том, что данные металл-циклопропены являются источником высокоактивного металлоцена, являющегося прекурсором для синтеза множества органических соединений^{1,4-14}. В то же время, химия комплексов низковалентного ниобия с ненасыщенными субстратами развита слабо, в литературе отсутствует описание способов получения ниобийциклопропеновых комплексов на основе функционально замещенных ацетиленовых соединений. Исследования в области химии низковалентного ниобия зачастую сопряжены с изучением аналогичных комплексов тантала, что обусловлено схожестью их электронных и химических свойств. Одним из распространенных подходов к генерации низковалентных соединений переходных металлов является восстановление солей высоковалентного ниобия с помощью таких металлов, как Zn, Mg, Al или Na/Hg амальгама. Что касается получения ниобий-алкиновых комплексов на основе восстановления солей высоковалентного ниобия под действием металлов, то известно использование таких металлов-восстановителей, как Al¹⁵⁻¹⁷, амальгама Na/Hg¹⁸⁻²² и Zn²³. Из

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

известных в литературе подходов к получению ниобий-алкиновых комплексов, можно сказать, что реакции восстановления алкинов с помощью низковалентных комплексов ниобия могут представлять интерес для селективного получения олефиновых соединений. Однако сведения о возможности восстановления функционально замещенных ацетиленовых соединений, а также нефункционализированных алкинов, на основе реакции алкинов с низковалентными комплексами ниобия, генерированными на основе взаимодействия хлорида ниобия (V) с металлическим магнием, к началу наших исследований в литературе отсутствовали. В то же время методология получения тантал-алкиновых комплексов из хлорида тантала (V) и металлического магния развита очень хорошо²⁴. Ранее был разработан селективный метод катализируемого системой EtMgBr-NbCl₅ восстановления замещенных 2-алкиниламинов с помощью Et₂Zn²⁵. В связи с устойчивостью аминной функции в условиях ниобий-магниевого катализа, представлялось интересным изучить превращение пропаргил-аминов под действием низковалентного ниобия, генерированного реакцией хлорида ниобия (V) с металлическим магнием.

Нами установлено, что реакция 2-алкиниламинов **1** с 4 эквив. NbCl₅ и 3 эквив. металлического Mg в смеси бензола и 1,2-диметоксиэтана (DME) (1:1) при 40 °C в течение 7 ч приводит после гидролиза к регио- и стереоселективной смеси продуктов **2a-f**, **3c,e** с высокими (73–89 %) выходами (схема 1). Таким образом, наличие атома азота в структуре ацетилена не препятствует образованию ниобий-алкинового комплекса.



1. NbCl₅ (4 эквив.), Mg (3 эквив.), бензол-DME (1:1), комнатная температура, 40 мин.

2. 2-алкиниламмин (1 эквив.), 40 °C, 7ч.

Схема 1

Структурная идентификация полученных соединений проводилась с помощью 1D и 2D методов ЯМР-спектроскопии. На основании данных эксперимента NOESY для всех продуктов гидролиза **2a-2f** установлена *Z*-конфигурация двойной связи. В частности, на образование диастереомера с *Z*-конфигурацией двойной связи **2f** указывают ядерные эффекты Оверхаузера, наблюдаемые в спектре NOESY, между метиленовой группой ($\delta = 3.29\text{--}3.31$ м.д.) при sp^2 -гибридизованном атоме углерода двойной связи и протонами фенильной группы ($\delta = 7.20\text{--}7.38$ м.д.). Отсутствие сигналов атомов углерода в области $\delta = 123.39\text{--}137.80$ м.д. в спектрах ЯМР ¹³C продуктов дейтеролиза **3c** и **3e** свидетельствуют о присутствии двух атомов дейтерия при двойной связи. Итак, нами установлено, что присутствие кислородсодержащего морфолильного заместителя в структуре 2-алкиниламина не препятствует селективному восстановлению тройной связи в условиях ниобий-магниевого синтеза (схема 1). Наличие двух вицинальных атомов дейтерия при двойной связи в структуре образующихся дидейтерированных аллиламинов может указывать на образование промежуточного ниобий-циклопропеного интермедиата **A** (схема 2). Из литературных данных ²⁶ известно, что хлорид ниобия(V) восстанавливается до соединения ниобия(III) под действие металлического магния, активированного ртутью. Образование комплекса ниобия(III) продемонстрировано также на примере реакции Nb(η -C₅Me₅)Cl₄ с металлическим Mg ²⁷. С другой стороны, TaCl₅-катализируемое карбомагнирование олефинов с помощью *n*-алкил-замещенных реагентов Гриньяра инициируется образующимися *in situ* алкинильными комплексами хлорида тантала(III) ^{28,29}. В связи с этим мы предпо-

жили, что реакция хлорида ниобия(V) с металлическим магнием также приводит к генерации низковалентного комплекса ниобия(III). Дальнейшая координация последнего с молекулой пропаргиламина приводит к образованию ниобийорганического интермедиата **A** (схема 2). Дейтеролиз комплекса **A** приводит к образованию дидейтерированного (2*Z*)-алкиниламина **B**.

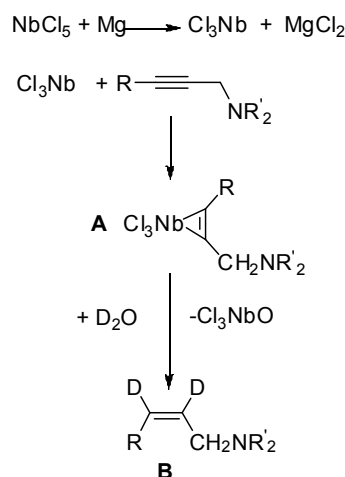


Схема 2

Первоначально наши эксперименты проводились в двухкомпонентной системе растворителей — бензола и ДМЕ. Хорошо известно, что генерация Ta- и Nb-алкиновых комплексов на основе соответствующих реакций TaCl₅ с Mg и NbCl₅ с Zn в среде бензола и ДМЕ проходит с высокой селективностью и высокими выходами ²⁴. Применение данной двухкомпонентной системы растворителей обусловлено хорошей растворимостью галогенидов тантала и ниобия, а также соответствующих промежуточных металлоорганических интермедиатов в данной среде. Кроме того, широкое применение ДМЕ в качестве растворителя при генера-

ции ниобий-алкиновых комплексов обусловлено стабилизирующим влиянием молекул DME на ниобиевые комплексы за счет координационного взаимодействия атомов кислорода и атома ниобия, обуславливающего термическую стабильность Nb- и Ta-алкиновых комплексов, а также легкость и простоту превращений алкиновых комплексов V группы в различные классы органических соединений, в отличие от аналогичных комплексов Ti и Zr.

На примере реакции 4-(нон-2-ин-1-ил)-морфолина **1a** с 4 эквив. NbCl_5 и 3 эквив. металлического Mg нами изучено влияние природы растворителя на возможность восстановления тройной связи в условиях ниобийорганического синтеза (табл. 1).

Таблица 1
Влияние природы растворителей на восстановление 2-алкиниламина **1a под действием системы NbCl_5 -Mg^a**

Пример	Растворитель	Конверсия 1a (%)	Выход 2a (%)
1	DME ^b : Бензол ^b (1:1)	>99	89
2	Et ₂ O ^b : Бензол ^b	>80	81
3	CH ₂ Cl ₂ ^b : Бензол ^b	>99	72
4	Толуол	<5	4 ^c
5	Бензол	<5	3 ^c

a: условия реакции: 1 – NbCl_5 (4 эквив.), Mg (3 эквив.), растворитель, комнатная температура, 40 мин; 2 – 2-алкиниламин (1 эквив.), 40 °C, 7 ч; 3 – 25% KOH.

b: Растворитель 1: Растворитель 2 (1:1).

c: выход определялся на основе данных ГЖХ анализа реакционной массы.

Оказалось, что восстановление 4-(нон-2-ин-1-ил)морфолина проходит одинаково эффективно и при замене 1,2-диметоксиэтана на диэтиловый эфир в двухкомпонентной системе растворителей DME-бензол с образованием аллиламина **2a** с выходом 81% (пример 2, табл. 1). Необходимо отметить, что широко известные методы восстановления не функционализированных алкинов с помощью таких систем реагентов, как TaCl_5 -Zn, TaCl_5 -Mg и NbCl_5 -Zn осуществляются, как правило, в среде растворителей DME-бензол, DME-толуол²⁴. Реакция восстановления 2-алкиниламина **1a** до **2a** хорошо проходит и в среде хлористый метилен/бензол (пример 3, табл. 1). Таким образом, восстановление 2-алкиниламинов с помощью системы реагентов NbCl_5 -Mg не требует обязательного присутствия эфирного растворителя. Однако использование полярного хлорсодержащего растворителя сопровождается незначительным снижением выхода продукта восстановления, что обусловлено прохождением побочных реакций образования трудно

анализируемой смеси высокомолекулярных соединений, представляющих собой, по-видимому, продукты полимеризации 2-алкиниламина с участием низковалентных комплексов ниобия (согласно данным ГЖХ-анализа выход **2a** составляет 72%, (пример 3, табл. 1)). В то же время, при использовании в качестве растворителя только толуола или бензола конверсия исходного пропаргиламина не превышает 5%, и **2b** образуется в следовых количествах (примеры 4, 5, табл. 1). Наблюдаемая низкая конверсия пропаргиламина в изучаемой реакции в среде ароматических растворителей, по-видимому, связана с плохой растворимостью хлорсодержащих комплексов ниобия в толуоле и бензоле. Установлено, что реакция восстановления 2-алкиниламинов ингибируется в присутствии системы реагентов TaCl_5 -Mg. Так, в случае реакции 4-(нон-2-ин-1-ил)морфолина **1a** с 4 эквивалентами TaCl_5 и 3 эквивалентами металлического Mg в смеси бензола и 1,2-DME (1:1) при комнатной температуре с последующим нагреванием до 40 °C в течение 7 ч, **2b** образуется в минорных количествах.

Таким образом, нами впервые обнаружено, что система реагентов NbCl_5 -Mg является эффективным инструментом для регио- и стереоселективного восстановления замещенных 2-алкиниламинов до (2Z)-алкениламинов.

Экспериментальная часть

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

ходы продуктов определяли методом ГЖХ-анализа продуктов гидролиза реакционной массы с использованием внутреннего стандарта.

Общая методика восстановления алкиниламинов.

В установленный на магнитной мешалке стеклянный реактор объемом 50 мл в атмосфере аргона последовательно загружали при 23 °С 2160 мг (8 ммоль) NbCl_5 , бензол (12 мл) и DME (12 мл), порошок магния (144 мг, 6 ммоль) и перемешивали при комнатной температуре в течение 40 мин, после чего к реакционной смеси при комнатной температуре был добавлен 4-(нон-2-ин-1-ил)морфолин **1a** (418 мг, 2.0 ммоль) и реакционную смесь перемешивали при 40 °С в течение 7 ч. Затем содержимое реактора разбавили 20 мл Et_2O и при охлаждении реактора в ледяной бане разлагали 25%-ным раствором KOH (15 мл). Водный слой экстрагировали диэтиловым эфиром, экстракт соединяли с органическим слоем, эфирные вытяжки сушили над безводным CaCl_2 , отфильтровывали и упаривали в вакууме.

4-(нон-2-ен-1-ил)морфолин 2a выделяли перегонкой при 126–127 °С (2.4 мм рт. ст.) и идентифицировали путем анализа спектров ЯМР ^{13}C и ^1H . Выход продукта реакции (321 мг, 76%) определяли методом ГЖХ с использованием внутреннего стандарта (*n*-гексадекан). Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 0.83$ (т, $J = 6$ Гц, 3H, $\text{C}(13)\text{H}_3$), 1.22–1.25 (м, 6H, $\text{C}(10\text{--}12)\text{H}_2$), 1.26–1.30 (м, 2H, $\text{C}(4)\text{H}_2$), 1.98–2.02 (кв, $J = 7$ Гц, 2H, $\text{C}(3)\text{H}_2$), 2.39 (с, 4H, $\text{C}(6,7)\text{H}_2$), 2.94 (д, $J = 7$ Гц, 2H, $\text{C}(5)\text{H}_2$), 3.64–3.66 (м, 4H, $\text{C}(8,9)\text{H}_2$), 5.36–5.40 (м, 1H, $\text{C}(1)\text{H}$), 5.49–5.53 (м, 1H, $\text{C}(2)\text{H}$). Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 13.99$ ($\text{C}(13)$), 22.55 ($\text{C}(12)$), 27.45 ($\text{C}(3)$), 28.87 ($\text{C}(10)$), 29.43 ($\text{C}(4)$), 31.65 ($\text{C}(11)$), 55.43 ($\text{C}(5)$), 53.59 ($\text{C}(6,7)$), 66.94 ($\text{C}(8,9)$), 125.33 ($\text{C}(1)$), 133.67 ($\text{C}(2)$). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ): m/z , % = 211 (3) [M^+], 126 (5), 87 (100), 86 (40), 57 (30), 40 (15). Вычислено $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{NO}$, (%): C, 73.88; H, 11.92; N, 6.63. Найдено, %: C, 74.03; H, 12.08; N, 6.77.

Аналогичным методом с использованием 358 мг 1-(гепт-2-ин-1-ил)пиперидина (**1b**) (2 ммоль) получен **(Z)-1-(гепт-2-ен-1-ил)пиперидин (2b)** (304 мг, 84%). в виде бесцветного масла, $T_{\text{кип}}$ 107–110 °С при 3.4 мм рт. ст.

Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 0.88$ (т, $J = 7$ Гц, 3H, $\text{C}(11)\text{H}_3$), 1.31 (с, 4H, $\text{C}(4,10)\text{H}_2$), 1.41 (м, 2H, $\text{C}(12)\text{H}_2$), 1.55–1.59 (м, 4H, $\text{C}(8,9)\text{H}_2$), 2.03 (кв, $J = 6$ Гц, 2H, $\text{C}(3)\text{H}_2$), 2.36 (с, 4H, $\text{C}(6,7)\text{H}_2$), 2.95 (д, $J = 6$ Гц, 2H, $\text{C}(5)\text{H}_2$), 5.43–5.53 (м, 1H, $\text{C}(1,2)\text{H}$).

Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 13.93$ ($\text{C}(11)$), 22.68 ($\text{C}(10)$), 24.37 ($\text{C}(12)$), 25.99 ($\text{C}(8,9)$), 27.16 ($\text{C}(3)$), 31.73 ($\text{C}(4)$), 54.51 ($\text{C}(6,7)$), 55.88 ($\text{C}(5)$), 126.43 ($\text{C}(1)$), 132.71 ($\text{C}(2)$). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ): m/z , % = 181 (7) [M^+], 138 (4), 124 (10), 98 (29), 84 (100), 55 (30), 41 (15). Вычислено $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}$, (%): C, 79.49; H, 12.79; N, 7.72. Найдено, %: C, 79.45; H, 12.92; N, 7.52.

Аналогичным методом с использованием 362 мг (2 ммоль) 4-(гепт-2-ин-1-ил)морфолина (**1c**) получен **(Z)-4-(гепт-2-ен-1-ил)морфолин (2c)** (326 мг, 89%). $T_{\text{кип}}$ 109–111 °С при 5 мм рт. ст. в виде бесцветного масла. Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 0.89$ (с, 3H, $\text{C}(11)\text{H}_3$), 1.21–1.25 (м, 4H, $\text{C}(4,10)\text{H}_2$), 2.04–2.07 (м, 2H, $\text{C}(3)\text{H}_2$), 2.45 (с, 4H, $\text{C}(6,7)\text{H}_2$), 3.01 (д, $J = 6$ Гц, 2H, $\text{C}(5)\text{H}_2$), 3.72 (с, 4H, $\text{C}(8,9)\text{H}_2$), 5.42–5.46 (м, 1H, $\text{C}(1)\text{H}$), 5.55–5.59 (м, 1H, $\text{C}(2)\text{H}$). Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 13.94$ ($\text{C}(11)$), 22.29 ($\text{C}(10)$), 27.20 ($\text{C}(3)$), 31.68 ($\text{C}(4)$), 53.46 ($\text{C}(5)$), 53.59 ($\text{C}(6,7)$), 66.98 ($\text{C}(8,9)$), 125.26 ($\text{C}(1)$), 133.79 ($\text{C}(2)$). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ): m/z , % = 183 (10) [M^+], 140 (4), 110 (28), 87 (100), 57 (70), 41 (21). Вычислено $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NO}$, (%): C, 72.08; H, 11.55; N, 7.64. Найдено, %: C, 72.22; H, 11.56; N, 7.37.

Аналогичным методом с использованием 330 мг (2 ммоль) 4-(3-циклопропилпроп-2-ин-1-ил)морфолина (**1d**) получен **(Z)-4-(3-циклопропилаллил)морфолин (2d)** (267 мг, 80%). в виде бесцветного масла. $T_{\text{кип}}$ 91–93 °С при 4 мм рт. ст.

Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 0.26$ –0.28 (м, 2H (A), $\text{C}(4,10)\text{H}_2$), 0.68–0.71 (м, 2H (B), $\text{C}(4,10)\text{H}_2$), 1.26–1.30 (м, 2H, $\text{C}(4)\text{H}_2$), 1.49–1.57 (м, 1H, $\text{C}(3)\text{H}$), 2.44 (с, 4H, $\text{C}(6,7)\text{H}_2$), 3.08 (д, $J = 7$ Гц, 2H, $\text{C}(5)\text{H}_2$), 3.66–3.67 (м, 4H, $\text{C}(8,9)\text{H}_2$), 5.29–5.34 (м, 1H, $\text{C}(1)\text{H}$), 4.87 (т, $J = 10$ Гц, 1H, $\text{C}(2)\text{H}$). Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 6.46$ ($\text{C}(4,10)$), 9.76 ($\text{C}(3)$), 53.61 ($\text{C}(6,7)$), 55.84 ($\text{C}(5)$), 66.98 ($\text{C}(8,9)$), 123.39 ($\text{C}(1)$), 137.76 ($\text{C}(2)$). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ): m/z , % = 167 (10) [M^+], 138 (33), 87 (70), 79 (87), 56 (69), 40 (100). Вычислено $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}$, (%): C, 71.81; H, 10.25; N, 8.37. Найдено, %: C, 71.98; H, 10.35; N, 8.35.

Аналогичным методом с использованием 402 мг (2 ммоль) 4-(3-фенилпроп-2-ин-1-ил)морфолина (**1e**) получен **(Z)-4-(3-фенилаллил)морфолин (2e)** (305 мг, 75%) в виде бесцветного масла, $T_{\text{кип}}$ 130–132 °С при 1 мм рт. ст. Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 0.26$ –0.28 (м, 2H (A), $\text{C}(4,10)\text{H}_2$), 0.68–0.71 (м, 2H

(В), C(4,10)H₂), 1.26–1.30 (м, 2H, C(4)H₂), 1.49–1.57 (м, 1H, C(3)H), 2.44 (с, 4H, C(6,7)H₂), 3.08 (д, $J = 7$ Гц, 2H, C(5)H₂), 3.66–3.67 (м, 4H, C(8,9)H₂), 5.29–5.34 (м, 1H, C(1)H), 4.87 (т, $J = 10$ Гц, 1H, C(2)H). Спектр ¹³C ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 6.46$ (C(4,10)), 9.76 (C(3)), 53.61 (C(6,7)), 55.84 (C(5)), 66.98 (C(8,9)), 123.39 (C(1)), 137.76 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ): m/z , % = 203 (20) [M⁺], 172 (4), 144 (12), 117 (72), 112 (100), 91 (33), 56 (32). Вычислено C₁₃H₁₇NO, (%): С, 76.81; Н, 8.43; N, 6.89; О, 7.87. Найдено, %: С, 76.90; Н, 8.37; N, 7.01.

Аналогичным способом из 398 мг (2 ммоль) 1-(3-фенилпроп-2-ин-1-ил)пиперидина **1f** был получен **(Z)-1-(3-фенилаллил)пиперидин (2f)** (293 мг, 73%) в виде бесцветного масла, $T_{\text{кип}}$ 122–124 °С при 1 мм рт. ст. Спектр ¹H ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 0.26$ –0.28 (м, 2H (А), C(4,10)H₂), 0.68–0.71 (м, 2H (В), C(4,10)H₂), 1.26–1.30 (м, 2H, C(4)H₂), 1.49–1.57 (м, 1H, C(3)H), 2.44 (с, 4H, C(6,7)H₂), 3.08 (д, $J = 7$ Гц, 2H, C(5)H₂), 3.66–3.67 (м, 4H, C(8,9)H₂), 5.29–5.34 (м, 1H, C(1)H), 4.87 (т, $J = 10$ Гц, 1H, C(2)H). Спектр ¹³C ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 6.46$ (C(4,10)), 9.76 (C(3)), 53.61 (C(6,7)), 55.84 (C(5)), 66.98 (C(8,9)), 123.39 (C(1)), 137.76 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ): m/z , % = 167 (10) [M⁺], 138 (33), 87 (70), 79 (87), 56 (69), 40 (100). Вычислено C₁₄H₁₉N, (%): С, 83.53; Н, 9.51; N, 6.96. Найдено, %: С, 83.61; Н, 9.47; N, 7.12.

Аналогичным способом из 362 мг (2 ммоль) 4-(гепт-2-ин-1-ил)морфолина **3a** после дейтеро-

лиза реакционной массы был выделен **(Z)-4-(гепт-2-ен-1-ил-2,3-d2)морфолин (3c)** (303 мг, 82%) в виде бесцветного масла. $T_{\text{кип}}$ 118–120 °С при 2.4 мм рт. ст.

Спектр ¹H ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 0.91$ (т, $J = 6$ Гц, 3H, C(11)H₃), 1.23–1.28 (м, 4H, C(4,10)H₂), 2.07 (т, $J = 6$ Гц, 2H, C(3)H₂), 2.47 (с, 4H, C(6,7)H₂), 3.03 (с, 2H, C(5)H₂), 3.73 (с, 4H, C(8,9)H₂). Спектр ¹³C ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 13.96$ (C(11)), 22.32 (C(10)), 27.07 (C(3)), 31.68 (C(4)), 53.59 (C(6,7)), 55.34 (C(5)), 66.99 (C(8,9)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ): m/z , % = 185 (7) [M⁺], 156 (1), 128 (6), 112 (19), 87 (100), 57 (70), 57 (70), 42 (13). Вычислено C₁₁H₁₉D₂NO, (%): С, 71.30; N, 7.56. Найдено, %: С, 71.46; N, 7.42.

Аналогичным случаем из 402 мг (2 ммоль) 4-(3-фенилпроп-2-ин-1-ил)морфолина **3a** был получен **(Z)-4-(3-фенилаллил-2,3-d2)-морфолин (3e)** (316 мг, 77%) в виде бесцветного масла. $T_{\text{кип}}$ 118–120 °С при 2.4 мм рт. ст. Спектр ¹H ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 0.91$ (т, $J = 6$ Гц, 3H, C(11)H₃), 1.23–1.28 (м, 4H, C(4,10)H₂), 2.07 (т, $J = 6$ Гц, 2H, C(3)H₂), 2.47 (с, 4H, C(6,7)H₂), 3.03 (с, 2H, C(5)H₂), 3.73 (с, 4H, C(8,9)H₂). Спектр ¹³C ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 13.96$ (C(11)), 22.32 (C(10)), 27.07 (C(3)), 31.68 (C(4)), 53.59 (C(6,7)), 55.34 (C(5)), 66.99 (C(8,9)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ): m/z , % = 205 (21) [M⁺], 204 (14), 146 (9), 119 (73), 113 (100), 86 (19), 56 (32). Вычислено C₁₃H₁₅D₂NO, (%): С, 76.06; N, 6.82. Найдено, %: С, 76.13; N, 6.95.

Литература

1. Ohff A., Pulst S., Peulecke N., Arndt P., Burlakov V. V., Rosenthal U. Unusual reactions of titanocene- and zirconocene-generating complexes // *Synlett.*— 1996.— V.2.— Pp.111–118.
2. Rosenthal U., Burlakov V. V., Arndt P., Baumann W., Spannenberg A. The titanocene complex of bis(trimethylsilyl)acetylene: synthesis, structure, and chemistry // *Organometallics.*— 2003.— V.22.— Pp.884–900.
3. Shur V. B., Bernadyuk S. Z., Burlakov V. V., Andrianov V. G., Yanovsky A. I., Struchkov Y. T., Vol'pin M. E. Synthesis and X-ray structure determination of an organometallic titanoxane [Cp₂TiC(Ph)CH(Ph)]₂O. Evidence for the formation of a titanocene complex with tolane // *J. Organomet. Chem.*— 1983.— V.243.— Pp.157–163.
4. Shur V. B., Burlakov V. V., Vol'pin M. E. Complex of titanocene with tolane. Isolation, spectral characteristics, reactivity // *J. Organomet. Chem.*— 1988.— V.347.— Pp.77–83.
5. Broene R. D., Buchwald S. L. Zirconocene complexes of unsaturated organic molecules: new vehicles for organic synthesis // *Science.*— 1993.— V.261.— Pp.1696–1701.

References

1. Ohff A., Pulst S., Peulecke N., Arndt P., Burlakov V. V., Rosenthal U. [Unusual reactions of titanocene- and zirconocene-generating complexes]. *Synlett.*, 1996, vol.2, pp.111–118.
2. Rosenthal U., Burlakov V. V., Arndt P., Baumann W., Spannenberg A. [The titanocene complex of bis(trimethylsilyl)acetylene: synthesis, structure, and chemistry]. *Organometallics*, 2003, vol.22, pp.884–900.
3. Shur V. B., Bernadyuk S. Z., Burlakov V. V., Andrianov V. G., Yanovsky A. I., Struchkov Y. T., Vol'pin M. E. [Synthesis and X-ray structure determination of an organometallic titanoxane [Cp₂TiC(Ph)CH(Ph)]₂O. Evidence for the formation of a titanocene complex with tolane]. *J. Organomet. Chem.*, 1983, vol.243, pp.157–163.
4. Shur V. B., Burlakov V. V., Vol'pin M. E. Complex of titanocene with tolane. Isolation, spectral characteristics, reactivity // *J. Organomet. Chem.*— 1988.— V.347.— Pp.77–83.
5. Broene R. D., Buchwald S. L. [Zirconocene complexes of unsaturated organic molecules: new vehicles for organic synthesis]. *Science*, 1993, vol.261, pp.1696–1701.

6. Kawaji T., Shohji N., Miyashita K., Okamoto S. Non-Cp titanium alkoxide-based homolytic ring-opening of epoxides by an intramolecular hydrogen abstraction in β -titanoxy radical intermediates // *Chem. Commun.*— 2011.— V.47.— Pp.7857-7859.
7. Rosenthal U., Burlaakov V. V., Bach M. A., Beweries T. Five-membered metallacycles of titanium and zirconium – attractive compounds for organometallic chemistry and catalysis // *Chem. Soc. Rev.*— 2007.— V.36.— Pp.719-728.
8. Fukuhara K., Okamoto S., Sato F. Asymmetric synthesis of allyl- and α -allenylamines from chiral imines and alkynes via $(\eta^2\text{-imine})\text{Ti}(\text{O-i-Pr})_2$ Complexes // *Org. Lett.*— 2003.— V.5.— Pp.2145-2148.
9. Lysenko I. L., Hyung K. K., Lee G., Cha J. K. Low-valent titanium-mediated stereoselective alkylation of allylic alcohols // *J. Am. Chem. Soc.*— 2008.— V.130.— Pp.15997-16002.
10. Tarselli M. A., Micalizio G. C. Aliphatic imines in titanium-mediated reductive cross-coupling: unique reactivity of $\text{Ti}(\text{O-i-Pr})_4/n\text{-BuLi}$ // *Org. Lett.*— 2009.— V.11.— Pp.4596-4599.
11. Hanamoto T., Yamada K. Generation and Reactions of Trifluoromethylethenyl Titanium (II) Species // *J. Organomet. Chem.*— 2009.— V.74.— Pp.7559-7561.
12. Balaich G., Rothwell I. P. Regio- and stereoselective formation and isomerization of 1,3-cyclohexadienes catalyzed by titanium aryloxide compounds // *J. Am. Chem. Soc.*— 1993.— V.115.— Pp.1581-1583.
13. Johnson E. S., Balaich G. J., Rothwell I. P. Regio- and stereoselective synthesis of the 1,3-cyclohexadiene nucleus by $[2+2+2]$ cycloaddition reactions catalyzed by titanium aryloxide compounds // *J. Am. Chem. Soc.*— 1997.— V.119.— Pp.7685-7693.
14. Nishihara Y., Miyasaka M., Okamoto M., Takahashi H., Inoue E., Tanemura K., Takagi K. Zirconocene-mediated highly regio- and stereoselective synthesis of multisubstituted olefins starting from 1-alkynylboronates // *J. Am. Chem. Soc.*— 2007.— V.129.— Pp.12634-12635.
15. Curtis M. D., Real J. J. Monomeric and dimeric niobium (II) and niobium (III) cyclopentadienyl carbonyl and alkyne complexes // *Organometallics.*— 1985.— V.4.— Pp.940-942.
16. Curtis M. D., Real J., Kwon D. Monocyclopentadienyl complexes of niobium (III) and tantalum(III). Structures of $[\text{Cp}'\text{NbCl}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-Cl})_2$ and $\text{Cp}'\text{NbCl}_2(\text{ArCCAr})$ ($\text{Ar} = p\text{-tolyl}$) // *Organometallics.*— 1989.— V.8.— Pp.1644-1651.
17. Galindo A., Gomez M., Gomez-Sal P., Martin A., del Rio D., Sanchez F. Alkyl Alkyne Mono((trimethylsilyl)cyclopentadienyl) Niobium Complexes. Synthesis and chemical behavior in insertion processes. X-ray crystal structures of $[\text{NbCp}'(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{Me}_3\text{SiCCSiMe}_3)]$ and $[\text{NbCp}'(\text{NAr})\{\eta^4\text{-CH}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{CH}(\text{SiMe}_3)\}]$, ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$, $\text{Ar} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$). DFT studies of the model complexes $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{R}_2(\text{HCCH})]$ ($\text{R} = \text{Cl}, \text{Me}$) // *Organometallics.*— 2002.— V.21.— Pp.293-304.
18. Green M. L. H., Jousseume B. Alkyl Alkyne mono((trimethylsilyl)cyclopentadienyl) niobium complexes. synthesis and chemical behavior in insertion processes. X-ray crystal structures of $[\text{NbCp}'(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{Me}_3\text{SiCCSiMe}_3)]$ and
6. Kawaji T., Shohji N., Miyashita K., Okamoto S. [Non-Cp titanium alkoxide-based homolytic ring-opening of epoxides by an intramolecular hydrogen abstraction in β -titanoxy radical intermediates]. *Chem. Commun.*, 2011, vol.47, pp.7857-7859.
7. Rosenthal U., Burlaakov V. V., Bach M. A., Beweries T. [Five-membered metallacycles of titanium and zirconium – attractive compounds for organometallic chemistry and catalysis]. *Chem. Soc. Rev.*, 2007, vol.36, pp.719-728.
8. Fukuhara K., Okamoto S., Sato F. [Asymmetric synthesis of allyl- and α -allenylamines from chiral imines and alkynes via $(\eta^2\text{-imine})\text{Ti}(\text{O-i-Pr})_2$ Complexes]. *Org. Lett.*, 2003, vol.5, pp.2145-2148.
9. Lysenko I. L., Hyung K. K., Lee G., Cha J. K. [Low-valent titanium-mediated stereoselective alkylation of allylic alcohols]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, vol.130, pp.15997-16002.
10. Tarselli M. A., Micalizio G. C. [Aliphatic imines in titanium-mediated reductive cross-coupling: unique reactivity of $\text{Ti}(\text{O-i-Pr})_4/n\text{-BuLi}$]. *Org. Lett.*, 2009, vol.11, pp.4596-4599.
11. Hanamoto T., Yamada K. [Generation and Reactions of Trifluoromethylethenyl Titanium (II) Species]. *J. Organomet. Chem.*, 2009, vol.74, pp.7559-7561.
12. Balaich G., Rothwell I. P. [Regio- and stereoselective formation and isomerization of 1,3-cyclohexadienes catalyzed by titanium aryloxide compounds]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, vol.115, pp.1581-1583.
13. Johnson E. S., Balaich G. J., Rothwell I. P. [Regio- and stereoselective synthesis of the 1,3-cyclohexadiene nucleus by $[2+2+2]$ cycloaddition reactions catalyzed by titanium aryloxide compounds]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, vol.119, pp.7685-7693.
14. Nishihara Y., Miyasaka M., Okamoto M., Takahashi H., Inoue E., Tanemura K., Takagi K. [Zirconocene-mediated highly regio- and stereoselective synthesis of multisubstituted olefins starting from 1-alkynylboronates]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, vol.129, pp.12634-12635.
15. Curtis M. D., Real J. J. [Monomeric and dimeric niobium (II) and niobium (III) cyclopentadienyl carbonyl and alkyne complexes]. *Organometallics*, 1985, vol.4, pp.940-942.
16. Curtis M. D., Real J., Kwon D. [Monocyclopentadienyl complexes of niobium (III) and tantalum(III). Structures of $[\text{Cp}'\text{NbCl}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-Cl})_2$ and $\text{Cp}'\text{NbCl}_2(\text{ArCCAr})$ ($\text{Ar} = p\text{-tolyl}$)]. *Organometallics*, 1989, vol.8, pp.1644-1651.
17. Galindo A., Gomez M., Gomez-Sal P., Martin A., del Rio D., Sanchez F. [Alkyl Alkyne Mono((trimethylsilyl)cyclopentadienyl) Niobium Complexes. Synthesis and chemical behavior in insertion processes. X-ray crystal structures of $[\text{NbCp}'(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{Me}_3\text{SiCCSiMe}_3)]$ and $[\text{NbCp}'(\text{NAr})\{\eta^4\text{-CH}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{CH}(\text{SiMe}_3)\}]$, ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$, $\text{Ar} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$). DFT studies of the model complexes $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{R}_2(\text{HCCH})]$ ($\text{R} = \text{Cl}, \text{Me}$)]. *Organometallics*, 2002, vol.21, pp.293-304.
18. Green M. L. H., Jousseume B. [Alkyl Alkyne mono((trimethylsilyl)cyclopentadienyl) niobium complexes. synthesis and chemical behavior in insertion processes. X-ray crystal structures of $[\text{NbCp}'(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{Me}_3\text{SiCCSiMe}_3)]$ and

- insertion processes. X-ray crystal structures of $[\text{NbCp}'(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{Me}_3\text{SiCCSiMe}_3)]$ and $[\text{NbCp}'(\text{NAr})\{\eta^4\text{-CH}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{CH}(\text{SiMe}_3)\}]$, ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$, $\text{Ar} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$). DFT studies of the model complexes $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{R}_2(\text{HCCH})]$ ($\text{R} = \text{Cl}, \text{Me}$) // *J. Organomet. Chem.*— 1980.— V.193.— Pp.339-344.
19. Serrano R., Royo P. J. Niobium(III) complexes containing acetylene, isocyanide, phosphine or phosphite ligands // *Organomet. Chem.*— 1983.— V.247.— Pp.33-37.
 20. Antinolo A., Martinez-Ripoll M., Mugnier Y., Otero A., Prashar S., Rodriguez A.M. ansa-Niobocene Complexes: Synthesis and characterization of novel complexes $[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2]\text{NbCl}_2$ and $[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2]\text{NbCl}(\text{RC}=\text{CR})$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$). X-ray crystal structure of $[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2]\text{NbCl}(\text{MeCCMe})$ // *Organometallics*.— 1996.— V.15.— Pp.3241-3243.
 21. Antinolo A., do Garcia-Lie S., de Ilarduya J. M., Otero A. J. Synthesis and reactivity of bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)-niobium compounds with cumulene ligands // *Organomet. Chem.*— 1987.— V.335.— Pp.85-90.
 22. Garcca-Yebra C., Carrero F., Lopez-Mardomingo C., Fajardo M., Rodriguez A., Antinolo A., Otero A., Lucas D., Mugnier Y. New niobocene alkyne complexes: synthesis and characterization of neutral and cationic niobium complexes with functionalized alkynes. X-ray crystal structure of $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2(\text{Cl})(\eta^2(\text{C}, \text{C})\text{-R}_1\text{CCR}_2)]$ ($\text{R}_1=\text{CCPh}$, $\text{R}_2=\text{Ph}$ (2b); $\text{R}_1=\text{CH}_2\text{CHC}(\text{CH}_3)_2$, $\text{R}_2=\text{Ph}$ (3b)) // *Organometallics*.— 1999.— V.18.— Pp.1287-1298.
 23. Kataoka Y., Takai K., Oshima K., Utimoto K. Reduction of acetylenes to (Z)-olefins by means of low-valent niobium or tantalum // *Tetrahedron Lett.*— 1990.— V.31.— Pp.365-368.
 24. Kataoka Y. // Generation and Synthetic Applications of Niobium- and Tantalum-Alkyne Complexes.— 1992.
 25. Kadikova R. N., Ramazanov I. R., Gabdullin A. M., Mozgovoi O. S., Dzhemilev U. M. Niobium- and zirconium-catalyzed reactions of substituted 2 alkynylamines with Et_2Zn // *RSC Advances*.— 2021.— V.11.— Pp.4631-4638.
 26. Sangeeta S. S., Vermani O.P., Narula A.K. Synthesis and structural studies of complexes of niobium(III) chloride with ditertiary phosphines // *Indian Journal of Chemistry*.— 1996.— V.35A.— Pp.60-62.
 27. Siemeling U., Gibson V. C. Synthesis and characterization of the paramagnetic niobium (III) complex $[\text{Nb}(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_2]$ and its reaction with carbon monoxide // *Journal of Organometallic Chemistry*.— 1992.— V.424.— Pp.159-161.
 28. Sultanov R. M., Ismagilov R. R., Popod'ko N. R., Tulyabaev A. R., Dzhemilev U. M. TaCl_5 -catalyzed reaction of 1-alkenes with *n*-alkyl Grignard reagents // *Journal of Organometallic Chemistry*.— 2013.— V.724.— Pp.51-56.
 29. Sultanov R. M., Dzhemilev U. M., Samoilova E. V., Ismagilov R. R., Khalilov L. M., Popod'ko N. R. Two routes of tantalum-catalyzed alkene carbomagnesiation with ethyl Grignard reagents // *Journal of Organometallic Chemistry*.— 2012.— V.715.— Pp.5-8.
 30. [NbCp'(NAr){ $\eta^4\text{-CH}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{CH}(\text{SiMe}_3)\}$], ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$, $\text{Ar} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$). DFT studies of the model complexes $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{R}_2(\text{HCCH})]$ ($\text{R} = \text{Cl}, \text{Me}$)]. *J. Organomet. Chem.*, 1980, vol.193, pp.339-344.
 19. Serrano R., Royo P. J. [Niobium(III) complexes containing acetylene, isocyanide, phosphine or phosphite ligands]. *Organomet. Chem.*, 1983, vol.247, pp.33-37.
 20. Antinolo A., Martinez-Ripoll M., Mugnier Y., Otero A., Prashar S., Rodriguez A.M. [ansa-Niobocene Complexes: Synthesis and characterization of novel complexes $[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2]\text{NbCl}_2$ and $[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2]\text{NbCl}(\text{RC}=\text{CR})$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$). X-ray crystal structure of $[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2]\text{NbCl}(\text{MeCCMe})$]. *Organometallics*, 1996, vol.15, pp.3241-3243.
 21. Antinolo A., do Garcia-Lie S., de Ilarduya J. M., Otero A. J. [Synthesis and reactivity of bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)-niobium compounds with cumulene ligands]. *Organomet. Chem.*, 1987, vol.335, pp.85-90.
 22. Garcca-Yebra C., Carrero F., Lopez-Mardomingo C., Fajardo M., Rodriguez A., Antinolo A., Otero A., Lucas D., Mugnier Y. [New niobocene alkyne complexes: synthesis and characterization of neutral and cationic niobium complexes with functionalized alkynes. X-ray crystal structure of $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2(\text{Cl})(\eta^2(\text{C}, \text{C})\text{-R}_1\text{CCR}_2)]$ ($\text{R}_1=\text{CCPh}$, $\text{R}_2=\text{Ph}$ (2b); $\text{R}_1=\text{CH}_2\text{CHC}(\text{CH}_3)_2$, $\text{R}_2=\text{Ph}$ (3b))]. *Organometallics*, 1999, vol.18, pp.1287-1298.
 23. Kataoka Y., Takai K., Oshima K., Utimoto K. [Reduction of acetylenes to (Z)-olefins by means of low-valent niobium or tantalum]. *Tetrahedron Lett.*, 1990, vol.31, pp.365-368.
 24. Kataoka Y. [Generation and Synthetic Applications of Niobium- and Tantalum-Alkyne Complexes], 1992.
 25. Kadikova R. N., Ramazanov I. R., Gabdullin A. M., Mozgovoi O. S., Dzhemilev U. M. [Niobium- and zirconium-catalyzed reactions of substituted 2 alkynylamines with Et_2Zn]. *RSC Advances*, 2021, vol.11, pp.4631-4638.
 26. Sangeeta S. S., Vermani O.P., Narula A.K. [Synthesis and structural studies of complexes of niobium(III) chloride with ditertiary phosphines]. *Indian Journal of Chemistry*, 1996, vol.35A, pp.60-62.
 27. Siemeling U., Gibson V. C. [Synthesis and characterization of the paramagnetic niobium (III) complex $[\text{Nb}(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_2]$ and its reaction with carbon monoxide]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1992, vol.424, pp.159-161.
 28. Sultanov R. M., Ismagilov R. R., Popod'ko N. R., Tulyabaev A. R., Dzhemilev U. M. [TaCl_5 -catalyzed reaction of 1-alkenes with *n*-alkyl Grignard reagents]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2013, vol.724, pp.51-56.
 29. Sultanov R. M., Dzhemilev U. M., Samoilova E. V., Ismagilov R. R., Khalilov L. M., Popod'ko N. R. [Two routes of tantalum-catalyzed alkene carbomagnesiation with ethyl Grignard reagents]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2012, vol.715, pp.5-8.

И. Б. Абдрахманов (д.х.н., проф., гл.н.с.)¹, М. С. Лузина (ст. преп.)²,
В. М. Шарафутдинов (к.х.н., с.н.с.)², А. С. Минибаев (магистрант)²

АМИНО-ПЕРЕГРУППИРОВКА КЛЯЙЗЕНА N-(1-МЕТИЛ-2-БУТЕНИЛ)АНИЛИНА, КАТАЛИЗИРУЕМАЯ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ

¹ Институт органической химии Уфимского научного центра РАН,
лаборатория фармакофорных циклических систем

450076, г. Уфа, пр. Октября, 71; e-mail: chemhet@anrb.ru

² Уфимский государственный нефтяной технический университет, филиал в г. Стерлитамаке,
кафедра общей химической технологии

453118, г. Стерлитамак, пр. Октября, 2; e-mail: aidarminibaev@mail.ru

I. B. Abdrakhmanov¹, M. S. Luzina², V. M. Sharafutdinov², A. S. Minibaev²

MINERAL ACID-CATALYZED N-(1-METHYL-2-BUTENYL)ANILINE AMINO-CLAISEN REARRANGEMENT

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

² Ufa State Petroleum Technological University
2, Prospekt Oktyabrya Str., 453118, Sterlitamak, Russia; e-mail: aidarminibaev@mail.ru

Исследована аминок-перегруппировка Кляйзена N-(1-метил-2-бутенил)анилина в среде водных растворов неорганических кислот. Установлено, что в серной или соляной кислотах с концентрацией 0.2–1.0 моль/л образуется смесь *орто*- и *пара*-замещенных продуктов со значительным преобладанием *орто*-изомера. С реакцией перегруппировки конкурирует отщепление пентенильного радикала от молекулы субстрата с образованием анилина и пиперилена. Все три реакции протекают по параллельной схеме, *орто-пара*-взаимопревращение в ходе процесса не наблюдается.

Ключевые слова: аминок-перегруппировка Кляйзена; N-(1-метил-2-бутенил)анилин; *орто*- и *пара*-(1-метил-2-бутенил)анилины; серная кислота; соляная кислота.

В настоящее время перегруппировка Кляйзена в ряду N-аллилариламинов изучена достаточно подробно. Регулярно публикуются обзорные статьи^{1–4}, изданы монографии, посвященные теоретическим и практическим аспектам данной реакции^{5,6}. Установлено, что, вопреки расхожему мнению, этот процесс протекает по синхронному 3,3-сигматропному механизму с образованием исключительно *орто*-замещенных изомеров исходных N-алкенила-

N-(1-methyl-2-butenyl)aniline amino-Claisen rearrangement in inorganic acid aqueous solutions media was examined. It was found that significant *ortho*-isomer dominated mixed *ortho*- and *para*-compound products is produced in sulfuric and hydrochloric acids 0.2–1 mol/l concentration. Pentenyl radical removal from substrate molecule to form aniline and piperylene competes with rearrangement reaction. All three reactions go in parallel, *ortho-para*-interconversion in process is hardly in evidence.

Key words: amino-Claisen rearrangement; hydrochloric acid; N-(1-methyl-2-butenyl)aniline; *ortho*- and *para*-(1-methyl-2-butenyl)anilines; sulfuric acid.

риламинов, перегруппировка некоторых N-аллилариламинов может осуществляться и по более сложному механизму. Особый интерес представляет N-(1-метил-2-бутенил)анилин, содержащий электронодонорные метильные заместители в α - и γ -положениях аллильного радикала. В продуктах его перегруппировки обнаружены как *орто*-, так и *пара*- и 2,6-ди-(1-метил-2-бутенил)анилины. Кинетические исследования и квантово-химические расчеты показывают, что перегруппировка Кляйзена N-(1-метил-

Дата поступления 09.09.21

2-бутенил)анилина может протекать как внутри-молекулярно через шестичленное креслообразное переходное состояние, так и через механизм отщепления-присоединения ⁶.

Амино-перегруппировку Кляйзена N-(1-метил-2-бутенил)анилина можно осуществить термически при температурах 250–300 °С. Константы скоростей перегруппировки и элиминирования при 280 °С относятся как 1.39:1, т.е. значительная часть субстрата разлагается на исходные компоненты. Поэтому более предпочтительным является каталитический вариант перегруппировки. Реакция катализируется кислотами Льюиса, катионитами или гидрохлоридами ароматических аминов. В зависимости от природы катализатора и растворителя образуются или исключительно *орто*-, или смесь *орто*- и *пара*-замещенных изомеров. Применение кислых органических катализаторов (КУ-2-8, *пара*-толуолсульфокислота) направляет перегруппировку исключительно в *орто*-положение. В присутствии эквимольных количеств ZnCl₂ содержание *пара*-изомера составляет 34.8%, а при применении в качестве катализатора AlCl₃ оно достигает 54.5% ⁷.

Высокая эффективность минеральных кислот, как катализаторов амино-перегруппировки Кляйзена, показана в работе ⁸. Установлено, что N-метил(2-пропенил)анилины **1**, **2** в условиях кислотного катализа (1N H₂SO₄) при 105–125 °С изомеризуются с образованием 2- и 4-бутенилзамещенных анилинов **3–7**, причем у *орто*-изомеров наблюдается инверсия аллильного радикала (схема 1).

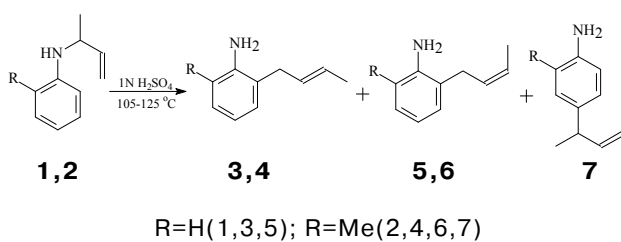


Схема 1

Образование незначительного количества *пара*-изомера **7** с неинвертированной цепью авторы объясняют протеканием двух последовательных 3,3-сигматропных реакций (схема 2).

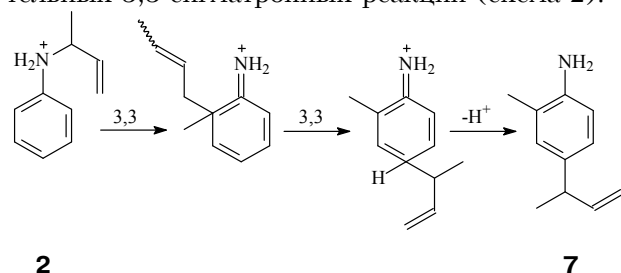


Схема 2

Перегруппировка N-(1,1-диметил-2-пропенил)анилина **8** в присутствии 2N H₂SO₄ протекает уже при 50–70 °С и приводит, наряду с ожидаемым 2-(3-метил-2-бутенил)анилином **9**, к его гидратированной форме **10** (схема 3).

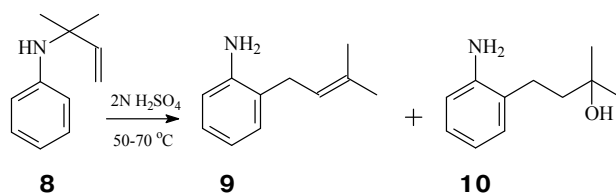


Схема 3

В настоящей работе нами исследована амино-перегруппировка Кляйзена N-(1-метил-2-бутенил)анилина **11** под каталитическим действием неорганических кислот. Предварительными опытами установлено, что при высоких концентрациях кислоты начинают протекать побочные реакции гидратации по двойной связи. При концентрациях H₂SO₄ 0.5 моль/л и ниже удалось подавить протекание побочных процессов. С перегруппировкой **11** конкурирует реакция отщепления пентенильного радикала с образованием анилина и пиперилена (схема 4).

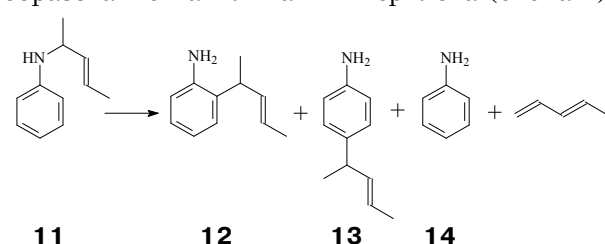


Схема 4

На рис. 1,2 приведены кривые расходования **11** и накопления продуктов реакции **12–14** при 100 °С.

Полное превращение **11** при катализе с помощью 0.1M H₂SO₄ достигается за 8 ч. Реакционная смесь состоит из 75% *орто*-изомера **12**, около 10% *пара*-продукта **13** и примерно такого же количества анилина.

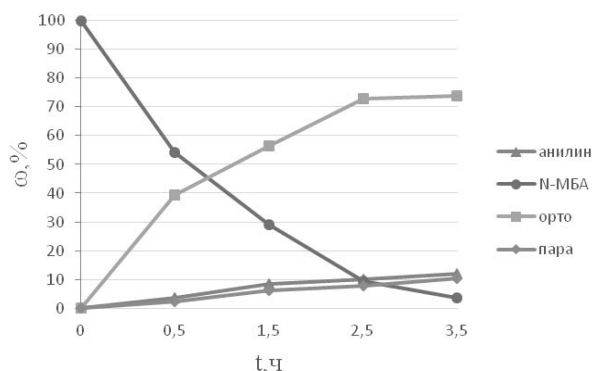


Рис. 1. Кривые расходования **11** и накопления **12–14**: T=100 °С, [H₂SO₄]=0.1 моль/л

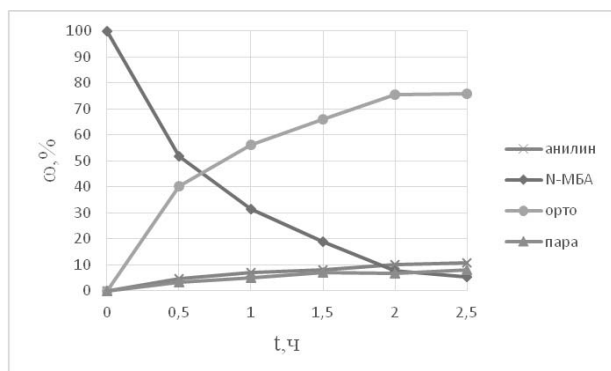


Рис. 2. Кривые расходования **11** и накопления **12-14**: $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.5\text{ моль/л}$

Дальнейшее нагревание реакционной смеси не приводит к изменению соотношения продуктов реакции. Отсюда следует, что все три продукта образуются в результате параллельных реакций. Вероятно, *пара*-продукт **13** образуется в результате атаки бензольного ядра молекулы анилина пентенильным карбокатионом, образующимся на первой стадии реакции (схема 5).

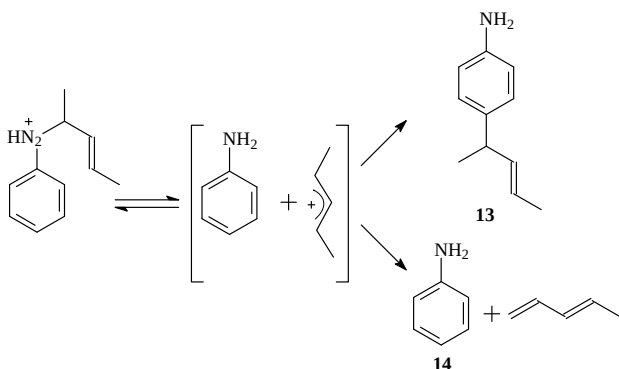


Схема 5

При катализе соляной кислотой получены аналогичные результаты (рис. 3).

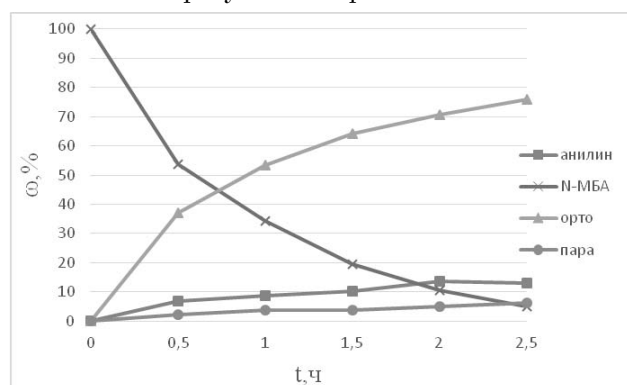


Рис. 3. Кривые расходования **11** и накопления **12-14**: $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{HCl}]=1\text{ моль/л}$

Продукты перегруппировки **12** и **13** были разделены перегонкой в вакууме с последующим хроматографированием промежуточных фракций на колонке с Al_2O_3 и идентифициро-

ваны спектральными методами. В ИК-спектрах обоих соединений присутствуют полосы поглощения первичной аминогруппы в области $3380\text{--}3450\text{ см}^{-1}$. В спектре ЯМР ^1H соединения **12** сигналы двух метильных групп проявляются в виде дублетов при 1.22 и 1.82 м.д. Протону метиновой группы соответствует мультиплетный сигнал при 3.20 м.д., протонам при двойной связи — 5.35 м.д. Протоны ароматического ядра дают достаточно сложный сигнал в области 6.60 м.д., характерный для *орто*-расположения заместителей. У *пара*-изомера **13** протоны кольца проявляются в виде двух дублетов при 6.30 и 6.82 м.д. В остальной части его спектр практически идентичен спектру соединения **12**. Спектр ЯМР ^{13}C амина **12** состоит из 6 сигналов ароматического ядра, что свидетельствует о несимметричном расположении заместителей. В соединении **13** заместители расположены симметрично, вследствие этого в его спектре наблюдаются только 4 сигнала в области, где резонируют атомы бензольного ядра.

Химический сдвиг сигнала метильной группы у двойной связи в область слабого поля (18-20 м.д.) характерен для *транс*-расположения заместителей. Это подтверждается и ИК-спектрами: у обоих соединений **12**, **13** обнаруживается сильная полоса поглощения при 980 см^{-1} .

Таким образом, при аминокатализе перегруппировки Кляйзена N-(1-метил-2-бутенил)анилина, катализируемой минеральными кислотами, протекают параллельные реакции, приводящие к образованию смеси *орто*-, *пара*-изомеров и анилина. Образование *пара*-замещенного продукта происходит по механизму отщепления-присоединения пентенильного карбокатиона.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на приборе «Bruker AM 300» с рабочей частотой 300.13 и 75.47 МГц соответственно. ИК-спектры сняты на приборе UR-20. Хроматографический анализ проводили на хроматографе Цвет-500, детектор по теплопроводности, колонка $2700\times 3\text{ мм}$, SE-30 на хроматоне N-AW-DMCS, газ-носитель — гелий.

Исходный амин **11** синтезировали по известной методике, физико-химические характеристики соответствуют литературным данным ⁹.

Методика перегруппировки 11 в среде минеральных кислот. В 100 мл раствора серной или соляной кислот определенной концентрации добавляли 3.2 г (0.02 моль) амина **11**,

доводили до слабого кипения и кипятили в течение 3-4 ч. Через определенные промежутки времени отбирали пробы по 15 мл, нейтрализовали 1N раствором NaOH и экстрагировали CHCl_3 . Растворитель упаривали, остаток анализировали на хроматографе. Для препаративных целей брали 16.1 г (0.1 моль) соединения 11, кипятили в 300 мл 0.1M раствора H_2SO_4 в течение 8 ч. После охлаждения нейтрализовали раствором NaOH, органический слой отделяли, сушили KOH. Перегонкой в вакууме и хроматографированием промежуточных фракций на колонке с Al_2O_3 получили:

а) 10.3 г (64%) соединения **12**, $T_{\text{кип}} = 104-105$ °C (2 мм рт. ст.). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3440, 3360 (NH_2); 980 (*транс*- $\text{HC}=\text{CH}$). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1.22 (д, 3H, CH_3);

1.82 (д, 3H, CH_3); 3.20 (м, 1H, CH); 3.42 (с, 2H, NH_2); 5.35 (м, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$); 6.60 (м, 4H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 143.7 (с, C1); 135.0 (д, C3'); 128.8 (с, C2); 126.3 (с, C3); 126.3 (д, C4'); 123.3 (д, C5); 118.3 (д, C4); 115.6 (д, C6); 37.0 (д, C2'); 19.46 (кв, C1'); 17.91 (кв, C5').

б) 1.45 г (9%) соединения **13**, $T_{\text{кип}} = 108-110$ °C (2 мм рт. ст.). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3450, 3360 (NH_2), 980 (*транс*- $\text{HC}=\text{CH}$). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1.33 (д, 3H, CH_3); 1.55 (д, 3H, CH_3); 3.14 (кв, 1H, CH); 3.25 (с, 2H, NH_2); 5.30 (м, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$); 6.30 (д, 4H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 144.1 (с, C1); 136.4 (д, C3'); 134.9 (с, C4); 127.0 (д, C3, 5); 121.9 (д, C4'); 114.4 (д, C2, 6); 41.3 (д, C2'); 21.33 (кв, C1'); 17.49 (кв, C5').

Литература

1. Lutz R.P. Cope and Claisen Rearrangement // Chem. Rev.— 1984.— V.84, №3.— Pp.205-247.
2. Пржевальский М.М., Грандберг И.И. Аза-Переупривка Коупа в органическом синтезе // Успехи химии.— 1987.— Т. 56, №5.— С.814-844.
3. Castro A. M. M. Claisen Rearrangement Over the Past Nine Decades // Chem. Rev.— 2004.— V.104, №6.— Pp.2939-3002.
4. Majumdar K.C., Bhattacharyya T., Chattopadhyay B., Sinha B. Recent Advances in the Aza-Claisen Rearrangement // Synthesis.— 2009.— №13.— Pp.2117-2142.
5. Абдрахманов И. Б., Мустафин А. Г., Шарафутдинов В. М. Переупривка Кляйзена в ряду ароматических аминов.— Уфа: Гилем, 2014.— 168 с.
6. Абдрахманов И. Б., Гимадиева А. Р., Мустафин А. Г., Шарафутдинов В. М. Амино-переупривка Кляйзена и превращения *орто*-алкенилариламинов.— М: Наука, 2020.— 256 с.
7. Хуснитдинов Р. Н., Хазипова А. Н., Хуснитдинов К. Р., Кутепов Б. И., Абдрахманов И. Б., Мустафин А. Г. Переупривка Кляйзена N-(1'-метил-2'-бутенил)анилина в присутствии различных катализаторов // Баш. хим. ж.— 2014.— Т.21, №1.— С.87-91.
8. Jolidon S., Hansen H.-J. Untersuchungen uber aromatische Amino-Claisen-Umlagerungen // Helv. Chim. Acta.— 1977.— V.60.— Pp.978-1032.
9. Абдрахманов И. Б., Шарафутдинов В. М., Джемилев У. М., Тальвинский Е. В., Сагитдинов И. А., Толстиков Г. А. Синтез N-замещенных непредельных аминов // ЖПХ.— 1982.— Т.55, №9.— С.2121-2123.

References

1. Lutz R.P. [Cope and Claisen Rearrangement]. Chem. Rev., 1984, vol.84, no.3, pp.205-247.
2. Przheval'skii N.M., Grandberg I.I. [The Cope Aza-Rearrangement In Organic Synthesis]. Russian Chemical Reviews, 1987, vol.56, no.5, pp.477-491.
3. Castro A.M.M. [Claisen Rearrangement Over the Past Nine Decades]. Chem. Rev., 2004, vol.104, no.6, pp.2939-3002.
4. Majumdar K.C., Bhattacharyya T., Chattopadhyay B., Sinha B. [Recent Advances in the Aza-Claisen Rearrangement]. Synthesis, 2009, no.13, pp.2117-2142.
5. Abdrakhmanov I. B., Mustafin A. G., Sharafutdinov V. M. *Peregruppirovka Claisena v ryadu aromaticeskikh aminov* [Claisen rearrangement in aromatic amines series]. Ufa, Gilem Publ., 2014, 168 p.
6. Abdrakhmanov I. B., Gimadiev A. R., Mustafin A. G., Sharafutdinov V. M. *Amino-peregruppirovka Claisena i prevrascheniya orto-alkenilarilaminov* [Amino-Claisen rearrangement and ortho-alkenylaryl amines transformation]. Moscow, Nauka Publ., 2020, 256 p.
7. Khusnitdinov R. N., Khazipova A. N., Khusnitdinov K. R., Kutepov B. I., Abdrakhmanov I. B., Mustafin A. G. *Peregruppirovka Claisena N-(1'-metil-2'-butenil) anilina v prisutstvii razlichnikh katalizatorov* [Amino-Claisen rearrangement of N-(1'-methyl-2'-butenyl)aniline at the presence of different catalysts]. Bashkirskii khimicheskii zhurnal [Bashkir Chemical Journal], 2014, vol.21, no.1, pp.87-91.
8. Jolidon S., Hansen H.-J. Untersuchungen uber aromatische Amino-Claisen-Umlagerungen [Aromatic amino-claisen rearrangements investigations]. Helv. Chim. Acta., 1977, vol.60, pp.978-1032.
9. Abdrakhmanov I. B., Sharafutdinov V. M., Dzhemilev U. M., Talvinsky E. V., Sagitdinov I. A., Tolstikov G. A. *Sintez N-zameschennikh nepredelnikh aminov* [N-substituted unsaturated amines synthesis]. Zhurnal prikladnoi khimii [Russian Journal of Applied Chemistry], 1982, vol.55, no.9, pp.2121-2123.

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

ОСОБЕННОСТИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ КРОТОНАЛЯ И БРОМИСТОГО АЛЛИЛА К ЦИРЕНУ

¹ Уфимский институт химии РАН, лаборатория фармакофорных циклических систем
450054, г. Уфа, пр. Октября, 71; тел.: (347) 2356066. e-mail: sinvmet@anrb.ru

² 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

L. Kh. Faizullina¹, Yu. A. Khalilova¹, A. D. Badikova², Sh. M. Salikhov¹, F. A. Valeev¹

FEATURES OF ADDITION REACTION CROTONAL AND BROMINE ALLIL TO CIREN

¹ Ufa Institute of Chemistry, Russian Academy of Sciences
71, Oktyabrya Pr., 450054, Ufa, Russia; ph.: (347) 2356066, e-mail: sinvmet@anrb.ru

² Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; тел.: (347) 2420855. e-mail: badikova_albina@mail.ru

С целью исследований возможностей внутримолекулярных превращений для получения хиральных карбоциклических соединений с обычным размером цикла изучено введение в α -положение к кетогруппе в дигидропроизводном левоглюкозенона — цирене — стерически более свободного аллильного заместителя. Изучено взаимодействие цирена с кротоналем и бромистым аллилом под действием Bu^tOK и LDA в THF. Установлено, что при взаимодействии цирена в THF с кротоналем при действии LDA протекает кротоновая конденсация, а при действии Bu^tOK с бромистым аллилом реакция спонтанно завершается образованием 3-диаллилпроизводного цирена. Установлено, что на результат реакции, как по структуре, так и по выходу образующегося продукта количество введенного в реакцию бромистого аллила не влияет — продукт монозамещения не был обнаружен.

Ключевые слова: диаллилпроизводное; енолизация; енон; кротоновый альдегид; левоглюкозенон; цирен.

Анализы выполнены на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ РАН и РЦКП «Агидель» УФИЦ РАН. Работа выполнена по теме №АААА-А20-120012090028-3 госзадания.

Наличие двойной связи в *R*-гидроксипроизводных аддуктов Дильса-Альдера левоглюкозенона и бутадиена¹, изопрена², а также

In order to investigate the possibilities of intramolecular transformations in the direction of obtaining of chiral carbocyclic compounds with the usual ring size, the introduction of a sterically more free allyl substituent into the α -position to the keto group in the dihydro derivative of levoglucosenone — cyren — was studied. The interaction of cyren with crotonal and allyl bromide was studied under the action of ButOK and LDA in THF. It was found that the interaction of cyren in THF with crotonal under the action of LDA leads to croton condensation, and under the action of Bu^tOK with allyl bromide, the reaction spontaneously ends with the formation of a 3-diallyl derivative of cyrene. The amount of allyl bromide introduced into the reaction does not affect the result of the reaction, both in structure and in the yield of the resulting product — the monosubstitution product was not detected.

Key words: crotonic aldehyde; cyren; diallyl derivative. enolization; enon; levoglucosenone.

The analyzes were carried out on the equipment of the Center «Khimiya» of the Ufa Institute of Chemistry and the RCKP «Agidel» of the UFRC of the RAS. The work was carried out on the topic No. АААА-А20-120012090028-3 of the state assignment.

R-гидроксиз-эндо-аддукте левоглюкозенона и цикlopentadiена, полученных восстановлением кетогруппы, позволяет осуществлять внутримолекулярные реакции карбо-³ и оксацик-

Дата поступления 11.09.21

лизации⁴. В последнем случае реализуются обе реакции внутримолекулярной последовательной циклизации в тетрагидро- фурановый и циклогексановый фрагменты.

Введение в α -положение к кетогруппе в дигидропроизводном левоглюкозенона цирене **1** стерически более свободного аллильного заместителя перспективно в плане изучения возможностей внутримолекулярных превращений в направлении получения хиральных карбоциклических соединений с обычным размером цикла.

Так, реакция с кротоном в присутствии LDA в THF привела к образованию двух соединений — продуктов альдольной **2** и кротоновой **3** конденсаций. Первое соединение оказалось крайне нестабильным и уже при хранении переходит во второй продукт **3**. Транс-ориентация двойной связи в продукте кротоновой конденсации **3** делает невозможной на этом этапе реализацию внутримолекулярной циклизации производных по кетогруппе или ацетальному центру (схема 1).

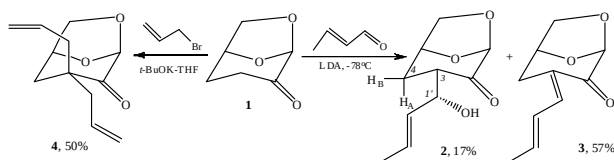


Схема 1

Доказательством *S*- и *R*-конфигураций центров C^3 и $C^{1'}$, соответственно, в спирте **2**, являются значения КССВ $^3J_{3,4A}$ 12.0 Гц и $^3J_{3,1}$ 7.6.

Об образовании диеновой системы в продукте **3** свидетельствуют сигналы двойных связей при 124.55, 126.13, 139.69 и 142.31 м.д., и карбонила при 189.51 м.д.

Реакция между бромистым аллилом и циреном **1** в присутствии Bu^tOK в растворе THF протекает с выходом 50% и с той же конверсией, приводя к получению α -диаллильного производного **4**, аналогично взаимодействию цирена с бензилбромидом⁵. На результат реакции, как по структуре, так и выходу образующегося продукта количество введенного в реакцию бромистого аллила не влияет — продукт монозамещения не был обнаружен.

Об образовании α -диаллильного производного **4** свидетельствуют сигналы узлового четвертичного атома углерода C^3 при 46.64 м.д. и двух аллильных фрагментов при 43.69, 44.20, 119.10, 119.17, 133.27 и 133.38 м.д.

Таким образом, в результате реакции цирена **1** с кротоновым альдегидом основным продуктом является продукт кротоновой конденсации, а взаимодействие с бромистым алли-

лом приводит к спонтанному образованию α -диаллил производного цирена.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записывали на спектрометре Bruker Avance III 500 MHz (500 МГц) с рабочими частотами 500.13 МГц (^1H) и 125.47 МГц (^{13}C). Элементный анализ проводили на CHNS(O)-анализаторе Евро-2000. ИК спектры снимали на приборах UR-20 и Specord M-80 (в пленке или в вазелиновом масле). Углы оптического вращения измерены на поляриметре Perkin-Elmer-341. Температуры плавления определены на приборе Boetius с визуальным устройством РНМК 05. Для аналитической ТСХ применяли пластины Sorbfil марки ПТСХ-АФ-А, изготовитель ЗАО «Сорбполимер» (г. Краснодар). Колоночная хроматография проведена с использованием силикагеля Macherey-Nagel 60 (размер частиц 0.063-0.2 мм). В работе использован цирен (**1**) (дигидролевоглюкозенон, 6,8-диоксабицикло[3.2.1]октан-4-он, CAS №53716-82-8) фирмы Circa Group (Австралия), $T_{кип}$ 231.6 °C, d 1.25 г/мл.

1,6-Ангидро-3,4-дидезокси- α -D-глицерогекс-3-((E)-1-гидроксибут-2-енил)пираноз-2-улоза (2**) и 1,6-ангидро-3,4-дидезокси- α -D-глицерогекс-3-(E)-бут-2-енолидин)-пираноз-2-улоза (**3**).** К раствору LDA, полученному в атмосфере аргона при минус 20 °C из 0.6 мл (0.004 моль) диизопропиламина, 3.0 мл (0.006 моль) 1.1 М раствора *n*-BuLi в гексане в 6.0 мл ТГФ, после перемешивания в течение 20 мин, при минус 20 °C добавили раствор 0.3 г (0.0023 моль) цирена **1** в 2.0 мл ТГФ и продолжили перемешивание при этой температуре в течение 20 мин. Затем температуру довели до минус 78 °C и добавили 0.4 мл (0.0046 моль) кротонала. При этой температуре перемешивали в течение 20 мин (контроль методом ТСХ). Реакционную массу обработали 3%-ным водным раствором HCl, продукты реакции экстрагировали EtOAc (3 $\times$ 7.0 мл), экстракт сушили $MgSO_4$, концентрировали на ротационном испарителе, остаток хроматографировали на силикагеле, используя метод колоночной хроматографии. Выход спирта **2** 0.08 г (17%) и енона **3** 0.242 г (57%).

1,6-Ангидро-3,4-дидезокси- α -D-глицерогекс-3-((E)-1-гидроксибут-2-енил)пираноз-2-улоза (2**).** Желтое масло, $[\alpha]_D^{24} - 153^\circ$ (с 0.85, $CHCl_3$). R_f 0.38 (петroleumный эфир-этилацетат, 1:1). Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 1.67 д.д. (3H, CH_3 , $^3J_{6,5}$, 1.1 Гц), 1.87 д.д.д. (1H, H^{4A} , $^2J_{4A,4B}$ 14.0, $^3J_{4A,3}$ 12.0, $^3J_{4A,5}$

3.8 Гц), 1.96 д.д.д. (1H, H^{4B}, ²J_{4B,4A} 14.0, ³J_{4B,3} 7.6, ³J_{4B,6B} 1.0 Гц), 2.75 д.т. (1H, H³, ³J_{3,4A} 12.0, ³J_{3,4B} 7.6, ³J_{3,1'} 7.6 Гц), 3.90 д.д.д. (1H, H^{6B}, ²J_{6B,6A} 7.6, ³J_{6B,5} 3.8, ³J_{6B,4B} 1.0 Гц), 4.01 д. (1H, H^{6A}, ²J_{6A,6B} 7.6 Гц), 4.24 т. (1H, H^{1'}, ³J_{1',2'} 7.6, ³J_{1',3} 7.6 Гц), 4.68 т. (1H, H⁵, ³J_{5,6B} 3.8, ³J_{5,4A} 3.8 Гц), 5.07 с (1H, H¹), 5.37 д.д.д. (1H, H^{2'}, ³J_{2',3'} 15.2, ³J_{2',1'} 7.6, ⁴J_{2',4'} 1.1 Гц), 5.70 д.кв. (1H, H^{3'}, ³J_{3',2'} 15.2, ³J_{3',4'} 6.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 17.73 (CH₃), 33.94 (C⁴), 45.88 (C³), 67.73 (C⁶), 72.93 (C⁵), 73.14 (C^{1'}), 101.11 (C¹), 129.41 (C^{3'}), 129.73 (C^{2'}), 204.11 (C=O). Масс-спектр, *m/z*: 199 [M+H]⁺. Найдено, %: С 66.60, Н 7.09. C₁₀H₁₄O₄. Вычислено: С 66.59, Н 7.12.

1,6-ангидро-3,4-дидезокси-α-D-глицерогекс-3-(E)-бут-2-енолидин-пираноз-2-улоза (3). Желтое масло, [α]_D²⁴ – 176° (с 1.1, CHCl₃). *R_f* 0.60 (петролейный эфир–этилацетат, 1:1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.81 д (3H, CH₃, ³J 4.6 Гц), 2.54 д (1H, H^{4B}, ²J_{4B,4A} 16.7 Гц), 2.92 д.т. (1H, H^{4A}, ²J_{4A,4B} 16.7, ³J_{4A,5} 5.0, ⁴J_{4A,1'} 3.0 Гц), 3.69 д (1H, H⁶, ²J_{6B,6A} 7.0 Гц), 3.83 д.д. (1H, H^{6A}, ²J_{6A,6B} 7.0, ³J_{6A,5} 5.0 Гц), 4.76 д.д. (1H, H⁵, ²J_{5,6A} 5.0, ³J_{5,4A} 5.0 Гц), 5.17 с (1H, H¹), 6.10–6.10 м (2H, H², H^{3'}), 7.18 д.т. (1H, H^{1'}, ³J_{1',2'} 8.8, ⁴J_{1',4A} 3.0, ⁴J_{1',3'} 3.0 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 19.16 (CH₃), 31.61 (C⁴), 68.59 (C⁶), 72.43 (C⁵), 100.70 (C¹), 124.55 (C³), 126.13 (C²), 139.69 (C^{1'}), 142.31 (C^{3'}), 189.51 (C=O). Масс-спектр, *m/z*: 181 [M+H]⁺. Найдено, %: С 66.63, Н 6.69. C₁₀H₁₂O₃. Вычислено: С 66.65, Н 6.71.

1,6-Ангидро-3,4-дидезокси-α-D-глицерогекс-3,3-диаллилпираноз-2-улоза (4). К перемешиваемому раствору 1.00 г (0.008 моль) цитрена 1 и (9.7 г, 0.08 моль, 10 экв.) аллила бромистого в THF (8 мл) в инертной атмосфере при 25 °С добавили (1.9 г, 0.017 моль) Bu^tOK и продолжили перемешивание при этой температуре 3 ч (контроль методом ТСХ). Затем реакционную смесь обработали 3%-ным водным раствором HCl (pH=7), продукты реакции экстрагировали EtOAc (3 × 10.0 мл), небольшими порциями 0.26 г (1.50 ммоль) *m*-CPBA. Через 3 дня обработали насыщенным раствором NaHCO₃, сушили над MgSO₄, органический слой упарили, остаток хроматографировали на SiO₂. Выход 0.798 г (50%). Желтое масло, [α]_D²⁴ – 79.2° (с 1.0, CHCl₃). *R_f* 0.47 (EtOAc–петролейный эфир, 1:1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 2.08–2.13 м (1H, H^{4B}), 2.24–2.29 м (2H, H^{1B}, H^{4A}), 2.42–2.48 м (2H, H^{1B}, H^{4A}), 3.78 д.т (1H, H^{6B}, *J* 1.3, 1.6, 3.4, 5.1, 7.2 Гц), 3.92 д (1H, H^{6A}, *J* 7.2 Гц), 4.71 т (1H, H⁵, *J* 5.3, 5.7, 11.0 Гц), 5.03–5.13 м (5H, CH₂=CH, H¹), 5.58–5.73 м (2H, CH₂=CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 34.84 (C⁴), 43.69 (CH₂=CH), 44.20 (CH₂=CH), 46.64 (C³), 68.37 (C⁶), 73.15 (C⁵), 100.46 (C¹), 119.11 (CH₂=CH), 119.18 (CH₂=CH), 133.27 (CH₂=CH), 133.38 (CH₂=CH), 203.76 (C4). Масс-спектр, *m/z*: 209 [M+H]⁺. Найдено, %: С 69.19, Н 7.75. C₁₂H₁₆O₃. Вычислено, %: С 69.21, Н 7.74. ИК-спектр (масло) 3432, 2978, 1715, 1697, 1437, 1364, 1230, 1115, 995, 917, 901, 825, 1100, 600 cm⁻¹.

Литература

1. Шарипов Б.Т., Загреева И.А., Валеев Ф.А. Энантиоспецифическая трансформация левоглюкозенона в производное циклогептана // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т.25, №6 – С.105–108.
2. Шарипов Б.Т., Краснолободцева О.Ю., Спирихин Л.В., Валеев Ф.А. Реакции стереоконтролируемой внутримолекулярной карбоциклизации аддукта левоглюкозенона с изопреном // ЖОрХ. – 2010. – Т.46, №2. – С.232–241.
3. Биктагиров И.М., Файзуллина Л.Х., Салихов Ш.М., Исакова М.М., Сафаров М.Г., Галин Ф.З., Валеев Ф.А. Внутримолекулярная катионная циклизация ацетоксипроизводных *эндо*-аддукта левоглюкозенона и циклопентадиена // ЖОрХ. – 2015. – Т.51, №4. – С.593–598.
4. Zurita M.A., Avila A., Spanevello R. A., Suarez A. G., Sarotti A. M., Montmorillonite K-10 promoted synthesis of chiral dioxo-caged compounds derived from levoglucosenone // Carbohydrate research. – 2015. – V.402. – Pp.67–70.
5. Ledingham E.T., Stockton K. P., Greatrex B. W. Efficient Synthesis of an Indinavir Precursor from Biomass-Derived (2)-Levoglucosenone // Aust. J. Chem. – 2017. – V.70. – Pp.1146–1150.

References

1. Sharipov B.T., Zagreeva I.A., Valeev F.A. *Enantiospecific transformation of levoglucosenone into a cycloheptane derivative*. *Butlerovskiiye soobshcheniya* [Butlerov Communications], 2011, vol.25, no.6, pp.105–108.
2. Sharipov B.T., Krasnolobodtseva O.Y., Spirikhin L.V. et al. [Reactions of stereocontrolled intramolecular carbocyclization of levoglucosenone adduct with isoprene]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2010, vol.46, no.2, pp.226–235.
3. Biktagirov I.M., Faizullina L.K., Salikhov S.M. et al. [Intramolecular cationic cyclization of acetoxy derivatives of the levoglucosenone-cyclopentadiene *endo*-adduct]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2015, vol.51, no.4, pp.576–581.
4. Zurita M.A., Avila A., Spanevello R. A., Suarez A. G., Sarotti A. M. [Montmorillonite K-10 promoted synthesis of chiral dioxo-caged compounds derived from levoglucosenone]. *Carbohydrate research.*, 2015, vol.402, pp.67–70.
5. Ledingham E.T., Stockton K. P., Greatrex B. W. [Efficient Synthesis of an Indinavir Precursor from Biomass-Derived (2)-Levoglucosenone]. *Aust. J. Chem.*, 2017, vol.70, pp.1146–1150.

С. В. Киселева (асп.), Э. Р. Насибуллина (студ.),
Л. Х. Халимова (к.т.н., доц.), Н. И. Петухова (к.б.н., доц.)

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ УГЛЕРОДА НА ПРОДУКЦИЮ ВНЕКЛЕТОЧНЫХ ФЕНОЛОКСИДАЗНЫХ ФЕРМЕНТОВ БАЗИДИОМИЦЕТОМ *FOMES FOMENTARIUS* Э-14

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

S. V. Kiseleva, E. R. Nasibullina, L. Kh. Khalimova, N. I. Petukhova

THE INFLUENCE OF DIFFERENT CARBON SOURCES ON EXTRACELLULAR PHENOL OXIDASES PRODUCTION BY BASIDIOMYCETE *FOMES FOMENTARIUS* Э-14

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: kiselevabtmp@gmail.com

Изучено влияние источников углерода (глюкозы, сахарозы, кукурузного и картофельного крахмала, пшеничной и льняной муки, пшеничных и овсяных отрубей) на фенолоксидазную активность внеклеточных ферментов *F. fomentarius* Э-14 в условиях поверхностного культивирования гриба на жидких средах. Обнаружено, что наибольшая фенолоксидазная активность культуральной жидкости достигается при использовании льняной муки в качестве источника углерода. Показано, что ферменты культуральной жидкости, полученной на среде с льняной мукой, способны осуществлять деградацию синтетических красителей (бромтимолового синего, ремазола, индигокармина, ксиленового оранжевого).

Ключевые слова: *Fomes fomentarius*; базидиомицеты; деградация; лакказы; синтетические красители; фенолоксидазная активность.

The influence of different sources of carbon (glucose, sucrose, corn and potato starch, wheat and linen flour, wheat and oat bran) on the extracellular phenol oxidase activity of fungus *F. fomentarius* Э-14 cultivated by liquid-state fermentation was studied. The highest phenol oxidase activity of the cultural broth was observed on the medium with linen flour as the carbon source. It is shown that the enzymes of the cultural broth obtained from the medium with linen flour are able to oxidize synthetic dyes (bromothymol blue, remazol, indigo carmine, xylenol orange).

Key words: basidiomycetes; degradation; *Fomes fomentarius*; laccase; phenol oxidase activity; synthetic dyes.

Работа была поддержана «Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» (Фонд содействия инновациям) в рамках работы по конкурсу «УМНИК-2020» (дог. №16276ГУ/2021 от 18.05.2021 г.).

This work was supported by the Fund for Assistance to the Development of Small Forms of Enterprises in the Scientific and Technical Sphere (Fund for Assistance to Innovation) within the framework of the UMNIC-2020 competition (contract No.16276GU/2021 dated May 18, 2021).

Дата поступления 14.09.21

Многие синтетические красители, применяющиеся в промышленности, представляют собой производные полиароматических соединений, токсичные для живых организмов. Такие красители трудно разлагаются в природных условиях, в связи с чем возникает серьезная проблема очистки сточных вод промышленных предприятий, производящих или использующих данные соединения ¹.

Перспективным подходом для решения данной проблемы является использование для деградации синтетических красителей фенолоксидазных ферментов (лакказы, пероксидаза, марганец-пероксидаза), продуцируемых некоторыми базидиальными грибами (*Trametes versicolor*, *T. pubescens*, *T. trogii*, *Coprinus comatus*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Lentinus polychrous*, *Lentinula edodes*, *Pleurotus ostreatus*, *P. pulmonarius*, *Marasmiellus palmivorus*, *Fomes fomentarius* и др.) ^{1–7}. Фенолоксидазы грибов катализируют начальные реакции деградации красителей в присутствии окислителя (кислорода или перекиси водорода), что приводит к обесцвечиванию сточных вод и облегчает их дальнейшую биологическую очистку ^{1–5}.

В настоящей работе с целью разработки эффективной среды для получения внеклеточных фенолоксидазных ферментов гриба *F. fomentarius* Э-14, способных деградировать синтетические красители, осуществлен поиск перспективного источника углерода для культивирования продуцента.

Поиск источника углерода осуществляли в процессе поверхностного культивирования гриба *F. fomentarius* Э-14 на жидких средах в стационарных условиях при 22 °С. В качестве контрольного варианта использовали глюкозо-пептонную среду, рекомендованную для синтеза фенолоксидазных ферментов базидиомицетами, содержащую 2% глюкозы ^{8–10}. В экспериментах с альтернативными источниками углерода глюкозу заменяли сахарозой, крахмалом (кукурузным и картофельным), мукой (пшеничной и льняной) или отрубями (пшеничными и овсяными). О синтезе внеклеточных фенолоксидазных ферментов в процессе культивирования судили по уровню окислительной активности культуральной жидкости в реакции окисления пирокатехина ^{11–13}.

В результате исследования динамики фенолоксидазной активности культуральной жидкости в процессе культивирования гриба на контрольной среде с 2% глюкозы было установлено, что она достигает максимального значения 14–15 ед./мл на 11–15-е сутки (рис. 1).

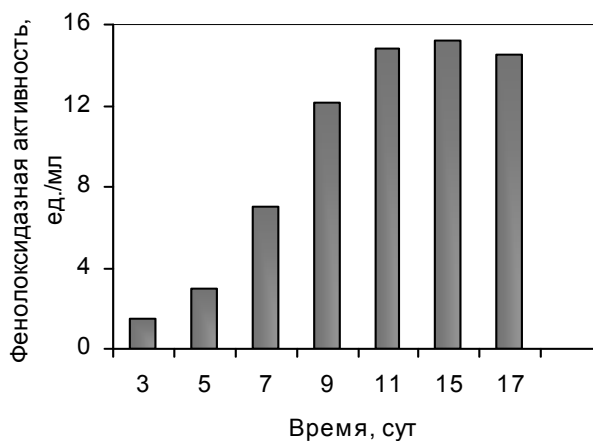


Рис. 1. Динамика фенолоксидазной активности культуральной жидкости в процессе поверхностного культивирования гриба *F. fomentarius* Э-14 на среде, содержащей 2% глюкозы (контрольный вариант)

Сравнение результатов окисления пирокатехина образцами 11-ти суточной культуральной жидкости, полученными на средах с сахарозой, кукурузным и картофельным крахмалом, с контрольным вариантом, показало, что замена глюкозы другими углеводами в той же концентрации (2 %) не приводит к увеличению окислительной активности внеклеточных фенолоксидаз (рис. 2). Уровень фенолоксидазной активности культуральной жидкости, достигнутый на среде с сахарозой, был сопоставим с контрольным значением, а в случае крахмалосодержащих сред он был ниже на 10–15 %.

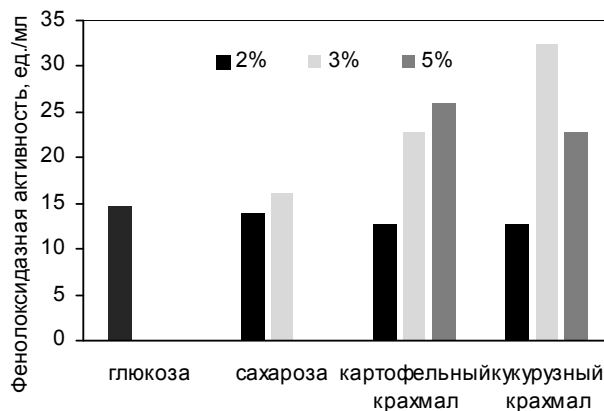


Рис. 2. Фенолоксидазная активность культуральной жидкости при поверхностном культивировании гриба *F. fomentarius* Э-14 на средах с различными углеводами в течение 11 сут

Более высокие значения фенолоксидазной активности культуральной жидкости по сравнению с контрольным вариантом были достигнуты только при концентрациях альтернативных углеводов 3–5% (рис. 2). При этом наиболее высокая окислительная активность

(32 ед./мл) была получена при использовании кукурузного крахмала в концентрации 3%. Близкое к этому значение фенолоксидазной активности (35 ед./мл, рис. 3) было достигнуто при использовании в качестве источника углерода в концентрации 3%, пшеничной муки которая, как известно, также содержит значительное количество углеводов, в том числе крахмала (64–76 %) ¹⁴.

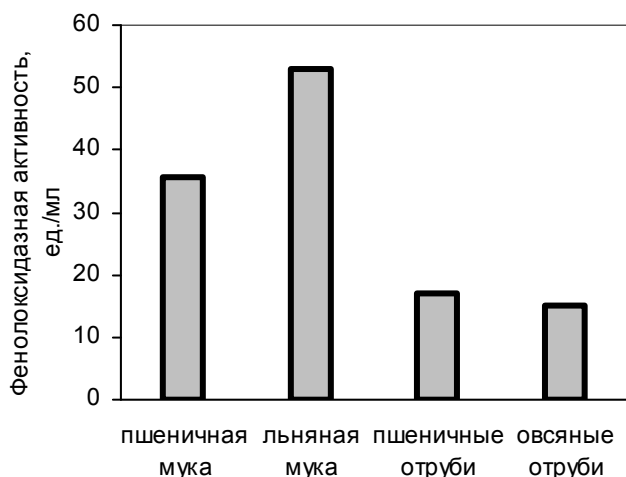


Рис. 3. Фенолоксидазная активность образцов 11-ти суточной культуральной жидкости, полученных при поверхностном культивировании гриба *F. fomentarius* Э-14 на средах с мукой и отрубями в концентрации 3%

При использовании таких лигнинсодержащих субстратов в концентрации 3%, как пшеничные и овсяные отруби (до 13% лигнина ¹⁴), в которых углеводы находятся в основном в составе клетчатки, были получены образцы культуральной жидкости с низкой окислительной активностью (15-17 ед./мл, рис. 3).

Наибольшая окислительная активность (53 ед./мл) была обнаружена в образце культуральной жидкости, полученном в присутствии 3% льняной муки (рис. 3). Это позволяет рассматривать льняную муку как перспективный источник углерода для продукции фенолоксидазных ферментов грибом *F. fomentarius* Э-14. Можно полагать, что стимулирующее действие льняной муки на синтез или активность грибных фенолоксидаз связано с наличием в ее составе не только углеводов или лигнина в оптимальном соотношении, но и с присутствием других веществ. Возможно, что полиненасыщенные жирные кислоты, имеющиеся в льняной муке ¹⁵, оказывают положительное действие на продукцию ферментов. В пользу такого предположения свидетельствует тот факт, что эфиры полиненасыщенных кислот с высоким содержанием арахидоновой кислоты

оказывают стимулирующее действие на продукцию фенолоксидаз грибом *F. fomentarius* Э-14 ¹².

С целью изучения практического потенциала фенолоксидазных ферментов гриба *F. fomentarius* Э-14 была исследована способность культуральной жидкости, полученной на среде с льняной мукой, обесцвечивать ряд синтетических красителей антрахинонового, индигоидного, трифенилметанового и азонального классов, представленных в табл. 1.

Таблица 1
Обесцвечивание красителей (100 мг/л) в присутствии культуральной жидкости гриба *F. fomentarius* Э-14 в стационарных условиях в течение 24 ч

Краситель	Структурная формула	Обесцвечивание, %
Антрахиноновый краситель		
Ремазол		89
Индигоидный краситель		
Индигокармин		79
Трифенилметановые красители		
Бромтимоловый синий		87
Ксиленовый оранжевый		46
Азокраситель		
Конго красный		14

Обесцвечивание красителей (ремазола, конго-красного, индигокармина, ксиленового оранжевого и бромтимолового синего) осуществляли в статических условиях (без перемешивания) при температуре 22 °С в течение 24 ч. Красители вносили в концентрации 100 мг/л в культуральную жидкость, разбавленную в 10 раз ацетатным буфером (рН 5.4). Фенолоксидазная активность реакционной смеси составляла 5,3 ед./мл.

В результате исследования было установлено, что азокраситель конго красный является устойчивым к ферментам гриба *F. fomentarius* Э-14 и обесцвечивается в использованных условиях не более, чем на 14% (табл. 1). Это согласуется с литературными данными о трудности разложения азокрасителей лакказами базидиомицетов ¹.

Между тем, красители антрахинонового, индигоидного и трифенилметанового классов в присутствии культуральной жидкости гриба обесцвечиваются более эффективно (табл. 1). В случае ремазола и бромтимолового синего степень обесцвечивания достигает высоких значений (87–89 %).

Для ремазола и бромтимолового синего также была изучена динамика снижения концентрации красителей в условиях дополнительной аэрации (при перемешивании реакционной смеси в колбах при 120 об./мин).

При использовании культуральной жидкости, разбавленной ацетатным буфером в 7 раз (фенолоксидазная активность реакционной смеси 7.5 ед/мл), было обнаружено, что концентрация красителей значительно снижается в течение 30 мин (рис. 4) и достигает минимального значения 7.5 мг/л в случае бромтимолового синего и 22.5 мг/л в случае ремазола.

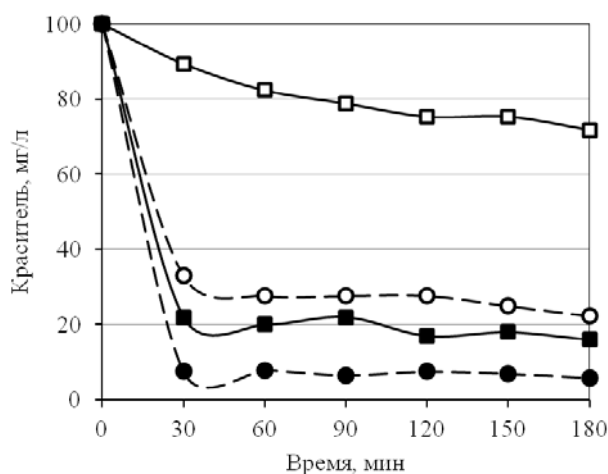


Рис. 4. Дegrаdация ремазола (сплошные линии) и бромтимолового синего (пунктирные линии) в присутствии культуральной жидкости, полученной при культивировании гриба *F. fomentarius* Э-14 на среде с льняной мукой: черные маркеры – разбавление культуральной жидкости в 7 раз; белые маркеры – разбавление культуральной жидкости в 100 раз

Дальнейшее увеличение продолжительности реакции приводит лишь к незначительному снижению концентрации красителей, вероятно,

из-за накопления в реакционной смеси продуктов деградации, ингибирующих активность фенолоксидазных ферментов ^{2, 7}.

Обнаружено, что процесс деградации красителей протекает даже в культуральной жидкости, разбавленной в 100 раз (фенолоксидазная активность реакционной смеси 0.53 ед/мл). В этих условиях концентрация ремазола снижается на 28 % в течение 3 ч (рис. 4). В случае бромтимолового синего концентрация красителя снижается на 67% уже через 30 мин, а через 3 ч – на 78%.

Таким образом, полученные результаты показывают, что внеклеточные ферменты, продуцируемые базидиомицетом *F. fomentarius* Э-14 в процессе поверхностного культивирования на жидкой среде с льняной мукой в качестве источника углерода, способны осуществлять деградацию бромтимолового синего, ремазола, индигокармина, ксиленового оранжевого, являющихся опасными загрязнителями окружающей среды. Это делает перспективным разработку эффективных методов получения препаратов фенолоксидаз гриба *F. fomentarius* Э-14 и методов их применения для очистки сточных вод от этих соединений.

Можно полагать, что фенолоксидазы гриба *F. fomentarius* Э-14 могут быть использованы также для деградации ряда других синтетических красителей антрахинонового, индигоидного и трифенилметанового классов.

Экспериментальная часть

Культивирование гриба *F. fomentarius* Э-14 при исследовании синтеза фенолоксидазных ферментов в присутствии глюкозы как источника углерода осуществляли при температуре 22 ± 1 °C на глюкозо-пептонной среде (ГПС) следующего состава, г/л: глюкоза – 20.0; пептон – 3.0; $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – 1.0; $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 1.0; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0.25; $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0.2.

В качестве инокулята использовали 8-ми суточную культуру гриба, полученную культивированием на поверхности сусло-агара (6 °Б). Инокулят вносили в жидкую питательную среду в виде 2 агаровых блоков размером 1×1 см.

В экспериментах по поиску альтернативных источников глюкозы в составе среды ГПС заменяли крахмалом (картофельным и кукурузным), мукой (пшеничной и льняной) или отрубями (овсяными и пшеничными). Альтернативные источники углерода вносили в среду в концентрации 2, 3, или 5 %.

Фенолоксидазную активность культуральной жидкости (ед/мл) определяли спектрофотометрически по скорости окисления 10 мМ пирокатехина (ϵ 740 мМ/см⁻¹) в 0.1 М ацетатном буфере (рН 5.4) при температуре 40±1 °С. Измерение оптической плотности реакционной смеси осуществляли при длине волны 410 нм на спектрофотометре ПЭ-5400 УФ (ООО «ЭКРОСХИМ», Россия). За единицу активности принимали количество фермента, катализирующего окисление 1 мкмоль субстрата в течение 1 мин в оптимальных условиях ¹⁶. Концентрацию белка в культуральной жидкости определяли по методу Бредфорд ¹⁶.

Обесцвечивание красителей осуществляли в растворах культуральной жидкости, разбавленной ацетатным буфером (рН 5.4) в 7, 10 или 100 раз. Начальная концентрация красителей — 100 мг/л.

Текущий контроль концентрации красителей осуществляли спектрофотометрически на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ «Спектр», Россия) при длине волны, соответствующей их максимальному поглощению: бромтимоловый синий — 490 нм, индигокармин — 630 нм, ксиленовый оранжевый — 553 нм, конго-красный — 490 нм, ремазол — 590 нм ^{1, 2}.

Степень обесцвечивания красителей (%) рассчитывали по формуле ^{2, 7}:

$$\text{Обесцвечивание}(\%) = \frac{OD_{\text{нач.}} - OD_{\text{тек.}}}{OD_{\text{нач.}}} \cdot 100\%,$$

где $OD_{\text{нач.}}$ — начальное значение оптической плотности красителя (в начальной концентрации 100 мг/л);

$OD_{\text{тек.}}$ — текущее значение оптической плотности красителя в определенный момент времени.

Литература

1. Ardila-Leal L.D., Poutou-Pinales R.A., Pedroza-Rodriguez A.M., Quevedo-Hidalgo B.E. A brief history of colour, the environmental impact of synthetic dyes and removal by using laccases // *Molecules*.— 2021.— V.26.— Pp.3813-3852.
2. Wangpradit R., Chitprasert P. Chitosan-coated *Lentinus polychrous* Lev.: Integrated biosorption and biodegradation systems for decolorization of anionic reactive dyes // *Inter. Biodeter. Biodegrad.*— 2014.— V.93.— Pp.168-176.
3. Baldrian P. Fungal laccases-occurrence and properties // *FEMS Microbiol. Rev.*— 2006.— V.30(2).— Pp.215-242.
4. Debnath R., Saha T. An insight into the production strategies and applications of the ligninolytic enzyme laccase from bacteria and fungi // *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*.— 2020.— V.26.— Pp.1-19.
5. Arregui L., Ayala M., Gomez-Gil X. et al. Laccases: structure, function, and potential application in water bioremediation // *Microb. Cell. Fact.*— 2019.— V.13, №4.— Pp.169-216.
6. Mikolasch A., Schauer F. Fungal laccases as tools for the synthesis of new hybrid molecules and biomaterials // *Appl. Microbiol. Biotechnol.*— 2009.— V.82.— Pp.605-624.
7. Neifar M., Jaouani A., Ellouze-Ghorbel R., Ellouze-Chaabouni S. Purification, characterization and decolourization ability of *Fomes fomentarius* laccase produced in solid medium // *J. Mol. Cat. B: Enzym.*— 2010.— №64(1-2).— Pp.68-74.
8. Заикина Н.А., Коваленко А.Е., Галынкин В.А., Дьяков Ю.Т., Тищенко А.Д. Основы биотехнологии высших грибов.— СПб: Проспект науки, 2007.— 336 с.
9. Проценко М.А. Получение экстрактов и характеристика биологически активных соединений из *Fomes fomentarius* // *Медицина и образование в Сибири*.— 2013.— №4.— 11 с.

References

1. Ardila-Leal L.D., Poutou-Pinales R.A., Pedroza-Rodriguez A.M., Quevedo-Hidalgo B.E. [A brief history of colour, the environmental impact of synthetic dyes and removal by using laccases]. *Molecules*, 2021, vol.26, pp.3813-3852.
2. Wangpradit R., Chitprasert P. [Chitosan-coated *Lentinus polychrous* Lev.: Integrated biosorption and biodegradation systems for decolorization of anionic reactive dyes]. *Inter. Biodeter. Biodegrad.*, 2014, vol.93, pp.168-176.
3. Baldrian P. [Fungal laccases-occurrence and properties]. *FEMS. Microbiol. Rev.*, 2006, vol.30(2), pp.215-242.
4. Debnath R., Saha T. [An insight into the production strategies and applications of the ligninolytic enzyme laccase from bacteria and fungi]. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 2020, vol.26, pp.1-19.
5. Arregui L., Ayala M., Gomez-Gil X. et al. [Laccases: structure, function, and potential application in water bioremediation]. *Microb. Cell. Fact.*, 2019, vol.13, no.4, pp.169-216.
6. Mikolasch A., Schauer F. [Fungal laccases as tools for the synthesis of new hybrid molecules and biomaterials]. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2009, vol.82, pp.605-624.
7. Neifar M., Jaouani A., Ellouze-Ghorbel R., Ellouze-Chaabouni S. [Purification, characterization and decolourization ability of *Fomes fomentarius* laccase produced in solid medium]. *J. Mol. Cat. B: Enzym.*, 2010, no.64 (1-2), pp.68-74.
8. Zaikina N.A., Kovalenko A.E., Galynkin V.A., D'jakov Yu.T., Tishenkov A.D. *Osnovy biotekhnologii vysshikh gribov* [Fundamentals of biotechnology of higher mushrooms]. St. Petersburg, Prospekt nauki Publ., 2007, 336 p.
9. Protsenko M.A. *Polucheniye ekstraktov i kharakteristika biologicheskikh aktivnykh soyedineniy iz Fomes fomentarius* [Obtaining

10. Белова Н.В., Псурцева Н.В., Кияшко А.А. Факторы регуляции лакказной активности у базидиомицетов // Микология и фитопатология. — 2008. — Т.42, №6. — С.505-515.
11. Шараева, А. А. Халимова Л.Х., Петухова Н. И., Шакиров И. Г., Зорин В. В. Влияние глицерина на рост и окислительную активность трутового гриба — продуцента внеклеточных оксидоредуктаз // Баш. хим. ж. — 2014. — Т.21, №3. — С.17-20.
12. Шакирова А.А., Коваленко С.В., Халимова Л.Х. Исследование влияния препаратов изопропиловых эфиров полиненасыщенных жирных кислот на рост и фенолоксидазную активность гриба *Fomes fomentarius* Э-14 // Баш. хим. ж. — 2019. — Т.26, №1. — С.85-90.
13. Киселева С.В., Латыпова З.Ю., Аккулова З.Р., Халимова Л.Х. Исследование влияния ионов меди на рост и синтез лакказ гриба *Fomes fomentarius* Э-14 // Матер. межд. научн-техн. конф. «Актуальные проблемы науки и техники». — Уфа: Изд-во УГНТУ, 2020. Т.2. — С.215-216.
14. Электронный ресурс: <https://fitaudit.ru/food/157530>. Крахмал кукурузный — химический состав, пищевая ценность.
15. Супрунова И.А., Чижикова О.Г., Самченко-О.Н. Мука льняная — перспективный источник пищевых волокон для разработки функциональных продуктов // Техника и технология пищевых производств. — 2010. — 4 с.
16. Биссвангер Х. Практическая энзимология. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. — 328 с.
10. Belova N.V., Psurceva N.V., Kijashko A.A. *Faktery regulyatsii lakkaznoy aktivnosti u bazidiomitsetov* [Basidiomycetes laccase activity regulation factors]. *Mikologiya i fitopatologiya* [Mycology and phytopathology], 2008, vol.42, no 6, pp. 505-515.
11. Sharaeva A.A., Khalimova L.Kh., Petukhova N. I., Shakirov I.G., Zorin V.V. *Vliyanie glitserina na rost i okislitel'nyy u aktivnost' trutovogo griba — produtsenta vnekletochnykh oksidoreduktaz* [Effect of glycerol on growth and oxidative activity of polypore fungus — extracellular oxidoreductases producer]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2014, vol.21, no.3, pp.17-20.
12. Shakirova A.A., Kovalenko S.V., Khalimova L.Kh. *Issledovanie vliyaniya izopropilovykh efirov na rost i fenoloksidaznyuyu aktivnost' griba Fomes fomentarius E-14* [Research of influence of the polyunsaturated fatty acids isopropyl esters on the growth and phenoloxidase activity of fungus *Fomes fomentarius* E-14] *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2019, vol.26, no.1, pp.85-90.
13. Kiseleva S.V., Latypova G.Yu., Akkulova Z.R., Khalimova L.Kh. *Issledovanie vliyaniya ionov medi na rost i fenoloksidaznyuyu aktivnost' griba Fomes fomentarius E-14*. [Study of the effect of copper ions on the growth and synthesis of laccases of the fungus *Fomes fomentarius* E-14]. *Mater. mezhd. nauchn-tehn. konf. «Aktual'nye problemynauki i tehniki»* [Proc. of the int. sci. and tech. conf. «Actual problems of science and technology»]. Ufa, USPTU Publ., 2020, vol.2, pp.215-216.
14. *Krahmal kukuruznyi — khimicheskii sostav, pishhevaya tsennost'* [Corn starch — chemical composition, nutritional value.] Available at: <https://fitaudit.ru/food/157530>.
15. Suprunova I.A. *Muka l'nyanaya — perspektivnyi istochnik pishhevykh volokondlya razrabotki funkcional'nykh produktov* [Flaxseed flour is a promising source of dietary fiber for the development of functional products]. *Tekhnika i tehnologiya pishhevykh proizvodstv* [Technique and technology of food production], 2010, 4 p.
16. Bisswanger H. *Prakticheskaya enzimologiya* [Practical Enzymology]. Moscow, BINOM Laboratoriya znaniy Publ., 2015, 328 p.

П. М. Тюкилина (к.т.н., зам. ген. дир.)¹, В. В. Поздняков (к.х.н., гл. спец.)¹,
А. А. Андреев (нач. отд.)¹, А. Г. Егоров (гл. спец.)¹, А. А. Гуреев (д.т.н., проф.)²,
Р. Е. Соловьев (зам. нач. упр.)³, А. В. Харпаев (зам. рук. лаб.)⁴

КОМПЛЕКСНАЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ НЕФТЯНЫХ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ

¹ АО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке»,
отдел битумов и тяжелых продуктов – специализированного института
446200, Самарская область, г. Новокуйбышевск, ул. Научная, 1; e-mail: TukilinaPM@svniinp.ru

² Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина,
кафедра технологии переработки нефти
119991, г. Москва, Ленинский пр., 65; e-mail: a.gureev@mail.ru

³ ПАО «НК «Роснефть», департамент нефтепереработки и нефтехимии
119071, г. Москва, Малая Калужская, 19; e-mail: r_solovev@rosneft.ru

⁴ Научно-исследовательский институт транспортно-строительного комплекса,
лаборатория битумных материалов
111024, г. Москва, ул. Авиамоторная, 73А, стр. 16; e-mail: bitumbinders@mail.ru

P. M. Tyukilina¹, V. V. Pozdnyakov¹, A. A. Andreev¹, A. G. Egorov¹,
A. A. Gureev², R. E. Solov'yov³, A. V. Kharpaev⁴

COMPLEX PHYSICAL AND CHEMICAL MODIFICATION OF PETROLEUM ROAD BITUMEN

¹ JSC «Middle Volga Oil Refining Research Institute»
1, Nauchnaya Str., 446200, Novokuybyshevsk, Samara Region, Russia; e-mail: TukilinaPM@svniinp.ru

² Gubkin Russian State University of Oil and Gas
65, Leninsky Prospekt Str., 119991, Moscow, Russia; e-mail: a.gureev@mail.ru

³ Rosneft Oil Company
19, Malaya Kaluzhskaya Str., 119071, Moscow, Russia; e-mail: r_solovev@rosneft.ru

⁴ Research Institute of Transport and Construction Complex
73A, building 16, Aviamotornaya Str., 111024, Moscow, Russia; e-mail: bitumbinders@mail.ru

Исследовано влияние группового химического состава окисленных битумов со значениями пенетрации (70–100)*0.1 мм на реологию, морфологию и эксплуатационные свойства модифицированных дорожных битумных вяжущих. Проведенные исследования показали значительное улучшение устойчивости битумных вяжущих к транспортным нагрузкам после введения в них комплексного модификатора, состоящего из СБС-полимера, элементной серы и полифосфорной кислоты. Предложенный состав физико-химического модификатора позволяет получать современные дорожные вяжущие устойчивые к высоким нагрузкам от легкового и грузового транспорта (дороги с экстремально тяжелыми условиями) при температурах эксп-

The influence of the group chemical composition of oxidized bitumen with a penetration of 70–100 on the rheology, morphology and operational properties of modified road bitumen binders was studied. The conducted studies have shown a significant improvement in the resistance of bitumen binders to transport loads after the introduction of a complex modifier consisting of SBS polymer, sulfur and polyphosphoric acid. The proposed composition of the physico-chemical modifier makes it possible to obtain modern road binders resistant to high loads from passenger and cargo transport (roads with extremely difficult conditions) at operating temperatures of 64–70 °C in accordance with the new requirements of State Standart (GOST) 58400.2-2019 on the basis of the

Дата поступления 19.08.21

дуатации 64–70 °С в соответствии с новыми требованиями ГОСТ 58400.2-2019, разработанными АНО «НИИ ТСК» на основе комплексной системы проектирования составов асфальтобетонных смесей *Superpave*, внедряемой сегодня в России. Эффективность данной системы подтверждена положительной практикой применения во многих странах мира, а также полученными результатами.

Ключевые слова: групповой химический состав; модификация битума; низкотемпературная устойчивость; окисленный нефтяной дорожный битум; полимернобитумное вяжущее; сдвиговая устойчивость; устойчивость к многократным сдвиговым деформациям; физико-химические свойства.

С каждым годом в России, так же, как и во всем мире, становится все больше автомобилей, увеличиваются нагрузки на дорожную сеть, что неизбежно приводит к ужесточению требований к безопасности дорожного движения, совершенствованию проектирования, устройства и содержания автомобильных дорог.

Разработанная в конце XX в. в США комплексная система проектирования составов асфальтобетонных смесей *Superpave* (*Superior Performing Asphalt Pavements* – высококачественные асфальтобетонные покрытия) с заданными эксплуатационными характеристиками с учетом транспортных нагрузок и климатических условий эксплуатации, хорошо зарекомендовала себя во многих странах мира. Три наиболее важных преимущества данной системы – уникальная классификация вяжущих *Performance Grade (PG)* с учетом климатических условий и типов нагрузки (в РФ отражена в новых ГОСТ Р 58400.1-2019, ГОСТ Р 58400.2-2019), строгие критерии подбора и испытаний каменных материалов, прогноз поведения покрытия при эксплуатации ^{1–4}.

Ведущую роль в увеличении межремонтных сроков эксплуатации асфальтобетонных покрытий играет качество применяемых органических вяжущих (в части важнейших требований устойчивости к колееобразованию и низкотемпературной деформативности). В связи с этим во всем мире все активнее применяются битумы, модифицированные специальными добавками и полимерами. Такие битумы более устойчивы к транспортным нагрузкам и обладают широкими температурными диапазонами эксплуатации. Наибольший интерес исследователей во всем мире сегодня проявляется к таким битумным модификаторам как термоэластопласт типа СБС, элементная сера (как сшивающий агент), а также химическому мо-

integrated *Superpave* asphalt concrete mix design system, which is being implemented in Russia today. The effectiveness of this system is confirmed by the positive practice of application in many countries of the world, as well as the results obtained.

Key words: bitumen modification; group chemical composition; low-temperature stability; oxidized bitumen; physico-chemical properties; polymer-bitumen binder; resistance to multiple shear deformations; shear stability.

дификатору – полифосфорной кислоте. При этом особое внимание направлено на изучение влияния совместного введения нескольких групп модификаторов для изменений реологии, морфологии и эксплуатационных свойств модифицированного битумного вяжущего, поиску максимального синергетического эффекта от совместного введения нескольких модификаторов ^{5–16}. Однако опубликованные исследования посвящены модификации остаточных битумов, что не позволяет эффективно применять имеющиеся результаты к российским вяжущим, получаемым по технологии высокотемпературного окисления легкого парафинистого остаточного сырья.

Положительный опыт применения указанных модификаторов нашел свое отражение в разработанном в 2020 г. ФАУ «РОСДОРНИИ» совместно с ТК № 418 «Дорожное хозяйство» проекте ПНСТ РФ «Классификация, выбор и применение поверхностно-активных и модифицирующих добавок в битум и асфальтобетон», где в группе А упомянуты полифосфорная кислота и СБС-полимер. При этом, по характеру взаимодействия с вяжущим и/или минеральной частью асфальтобетонной смеси полифосфорная кислота относится к группе А класс I (химическое взаимодействие), а СБС – к группе А класс II (физико-химическое взаимодействие).

Следует напомнить, что битумы, являясь высокомолекулярными соединениями нефти, имеют сложный химический состав, который обусловлен природой нефтяного сырья, технологией переработки нефти и производства битумов. Структурные образования, построенные по принципу пространственной агрегации близких молекул (структура золь), преобладают в большинстве остаточных битумов, в которых содержание асфальтенов невелико. При

окислении битумного сырья содержание парафинов и циклопарафиновых углеводородов остается практически постоянным, содержание ароматических углеводородов снижается, а содержание асфальтенов возрастает. Если степень окисления относительно мала, структура такого окисленного битума, по существу, аналогична структуре остаточного битума. При более глубоком окислении содержание асфальтенов значительно увеличивается, количество компонентов мальтеновой части уменьшается, вследствие чего взаимное притяжение асфальтенов возрастает, образуя комплексы. При образовании комплексов отдельные сегменты асфальтенов могут взаимно располагаться таким образом, что образуют пространственную структурную сетку эластичного геля, отдельные элементы которого окружены молекулами мальтеновой части. Таким образом, химический и групповой состав битумов при производстве может изменяться в сравнительно широких пределах и это определяет различие в их структуре и свойствах.

В ходе проведенного комплекса исследований отечественными и зарубежными авторами ^{17–22} было установлено, что введение в битум добавок, в том числе содержащих реакционноспособные по отношению к асфальтенам амино- или фосфорсодержащие группы, способствует изменению его дисперсной структуры, что оказывает существенное влияние на процессы, происходящие при старении под действием кислорода воздуха и повышенной температуры. Пептизация асфальтенов приводит к повышению степени структурированности битумного вяжущего и, как следствие, более высоким значениям его прочностных характеристик.

Традиционным сырьем для получения битумов в европейской части РФ являются нефти Западной Сибири, Урала и Поволжья. Однако, битумы, полученные из данных нефтей методом прямого одностадийного окисления кислородом воздуха, часто не соответствуют современным требованиям, так как повышенное содержание парафиновых соединений является причиной их низкой пластичности. Разработка технологии производства дорожных битумных материалов по ГОСТ Р 58400.1 и/или ГОСТ Р 58400.2 из гудрона парафинонафтеновых нефтей — один из способов рациональной переработки подобного нефтяного сырья и обеспечения качественными вяжущими материалами дорожной отрасли.

Целью настоящей работы было изучение реологии, морфологии, высокотемпературной и низкотемпературной устойчивости по ГОСТ Р 58400.1-2019, ГОСТ Р 58400.2-2019 окисленных битумов марок БНД 60/90 (Саратовский НПЗ) и БНД 70/100 (Башнефть-Уфанефтехим), полученных из гудронов парафинонафтеновых нефтей Западной Сибири, Урала и Поволжья, а также их изменений в результате комплексной модификации полимером СБС с серой и полифосфорной кислотой для получения вяжущих, устойчивых к высоким нагрузкам от легкового и грузового транспорта (дороги с экстремально тяжелыми условиями) при температурах эксплуатации 64 °С и 70 °С.

Материалы и методы исследования

В работе были использованы окисленные битумы, изготовленные на битумных производствах в ПАО АНК «Башнефть» «Башнефть-Уфанефтехим» (УНХ) из гудронов нефтей Западно-Сибирских месторождений Тюменской области и в ПАО «Саратовский НПЗ» (СарНПЗ) из гудронов легких нефтей месторождений Поволжья и Урала. Все три образца получены по «технологии двойного компаундирования», разработанной специалистами Средневолжского научно-исследовательского института по нефтепереработке (Самарская область, г. Новокуйбышевск, НК «Роснефть») и РГУНГ им. И. М. Губкина (г. Москва). Технология, основанная на принципах теории регулирования фазовых переходов в нефтяных дисперсных системах (НДС), развиваемых научной школой профессора З.И. Сюняева, включает две стадии смешения компонентов:

- при подготовке сырья окисления перед подачей его в окислительную колонну;
- окисленного продукта с прямогонным гудроном или смесью компонентов на выходе из окислительной колонны через поточный смеситель перед резервуарами готовой продукции. Применение данной технологии позволяет получать высококачественные современные дорожные вяжущие, обладающие необходимым сочетанием деформативных и эластопластичных свойств, из сырья любого группового химического состава.

Групповой состав битумов определяли последовательным разделением: сначала асфальтенов из вяжущего по методике ГОСТ 32269-2013, затем углеводородов мальтеновой части методом жидкостно-адсорбционной

хроматографии с градиентным вытеснением по МВИ №222.0223/01.00258/2014 на анализаторе «Градиент М» производства ГУП ИНХП РБ.

Содержание асфальтенов (рис. 1) в битумах УНХ находилось в диапазоне 16.4–18.7 % (битум БНД 70/100 образец от 11.11.2020 УНХ (далее Битум 1), битум БНД 70/100 образец от 30.11.2020 УНХ (далее Битум 2)), в битуме СарНПЗ – 14.7% (битум БНД 60/90 образец от 28.10.2020 (далее Битум 3)).

На каждом из трех образцов битумов в лаборатории были получены полимерно-модифицированные битумные вяжущие (ПМБ) введением линейного бутадиен-стирольного полимера СБС Л 30-01А производства АО «Воронежсинтезкаучук» и серы технической газовой гранулированной сорт 9998 марки А ТУ 2112-002-05766540-2008 ПАО АНК «Башнефть» «Башнефть-Уфанефтехим». Химически- и полимерно-модифицированные битумные вяжущие (ХПМБ) получены при последующей обработке ПМБ полифосфорной кислотой 115%, СТП КОМП 1-318-11, производства «Химия XXI век» (г. Москва).

В табл. 1 приведены обозначения и состав модифицированных образцов ПМБ и ХПМБ.

Методика получения образцов модифицированных битумов

Для модификации битума применяли следующее лабораторное оборудование: верхнеприводная мешалка Экрос ПЭ-8300 с регулированием оборотов в интервале 100-2000 об/мин, металлический контейнер объемом 750 мл с нижним подогревом и контроллером температуры с точностью до 0.1 °С.

Таблица 1

Состав модифицированных образцов

Индекс образца	Наименование образца	Битум	Модификаторы		
			3.5% СБС	0.1% сера	0.3% ПФК
ПМБ 1	Полимерно-модифицированное битумное вяжущее	Битум 1 УНХ	+	+	-
ХПМБ 1	Химически и полимерно-модифицированное битумное вяжущее		+	+	+
ПМБ 2	Полимерно-модифицированное битумное вяжущее	Битум 2 УНХ	+	+	-
ХПМБ 2	Химически и полимерно-модифицированное битумное вяжущее		+	+	+
ПМБ 3	Полимерно-модифицированное битумное вяжущее	Битум 3 СарНПЗ	+	+	-
ХПМБ 3	Химически и полимерно-модифицированное битумное вяжущее		+	+	+

Для получения ПМБ в чистый контейнер дозировали на весах с точностью до 0.1 г предварительно разогретый и обезвоженный образец битума, затем включали нагрев и перемешивание 150 об/мин. При температуре 180±5 °С небольшими порциями вводили полимер СБС, предварительно взвешенный на весах с точностью до 0.01 г. Для совмещения полимера с битумом и получения однородного полимерно-модифицированного вяжущего смесь перемешивали в течение 3–4 ч при температуре 180–185 °С и скорости 250–300 об/мин. Серу, гранулированную и предварительно взвешенную на аналитических весах с точностью до 0.01 г,

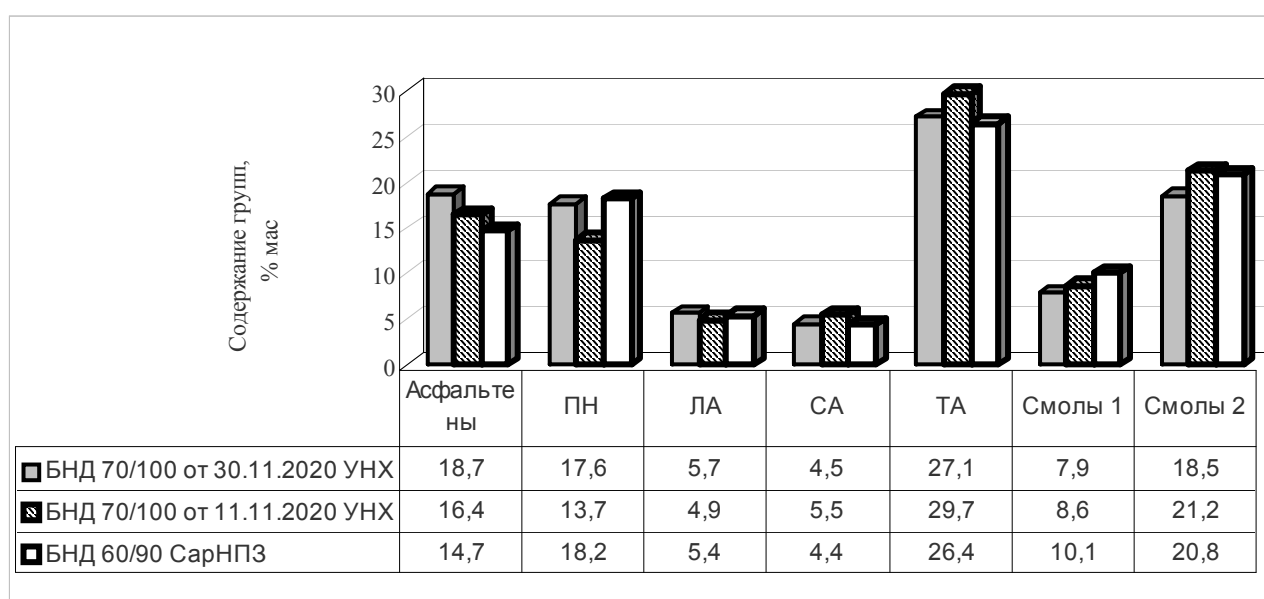


Рис. 1. Групповой химический состав битумов СарНПЗ и УНХ

вводили в смесь одновременно, перемешивание продолжали еще 2 ч при температуре 180–185 °С и скорости 250–300 об./мин. Образец фильтровали через металлическое сито с ячейками 0.7 мм и остужали. Испытание образцов проводили через 12 ч.

Для получения ХПМБ в разогретый образец ПМБ при температуре 170–175 °С и скорости перемешивания 250–300 об./мин вводили 115% полифосфорную кислоту, предварительно взвешенную на весах с точностью до 0.01 г, перемешивали при температуре 170±5 °С и скорости 250–300 об./мин еще 2 ч. Далее образец профильтровывали и охлаждали. Испытание образцов проводили через 20 ч.

Испытание битумов и модифицированных вяжущих проводили стандартизованными методами на современном оборудовании:

- глубина проникания иглы при 25 °С по ГОСТ 33136 на автоматическом пенетрометре модели PNR-12 «Petrotest» (Германия);

- температура размягчения по кольцу и шару по ГОСТ 33142 на аппарате КиШ-20М4 «Нефтехимавтоматика» (Уфа);

- определение динамической вязкости по ГОСТ 33137 на приборе Реометр Rheolab QC «Anton Paar» (Австрия);

- определение сдвиговой и усталостной устойчивости по ГОСТ Р 58400.10, устойчивости к сдвиговым деформациям по ГОСТ Р 58400.6 на динамическом сдвиговом реометре (DSR) Physica MCR 102 SmartPave «Anton Paar» (Австрия);

- проведение старения вяжущих под воздействием высокой температуры и воздуха (RTFOT) по ГОСТ 33140 на аппарате Scavini модель AD2872-100 (Италия);

- проведение старения вяжущих под действием давления и температуры (PAV) по ГОСТ Р 58400.5 в печах для старения PAV и дегазации DVO «IPC global CONTROLS Group» (Италия);

- определение жесткости и ползучести битума при отрицательных температурах по ГОСТ Р 58400.8 с помощью реометра, изгибающего балочку (BBR) модель TE-BBR-F «Cannon Instruments» (США).

Аппаратурное исполнение и теоретические подходы процессов испытания вяжущих по новым методам системы «Supergave» были описаны подробно в работах авторов^{23, 24}.

Исследование морфологии модифицированных битумных образцов проводили по ПНСТ 377-2019 «Метод визуализации дисперсии полимера при помощи флуоресцентной микроскопии» на базе микроскопа Биоптик

С-400. Принцип работы флуоресцентной микроскопии заключается в облучении образца вяжущего определенной полосой длин волн, вызывающих флуоресценцию полимера.

Результаты и их обсуждение

Групповой химический состав битумов с разделением на асфальтены, парафино-нафтовые (ПН), легкие ароматические (ЛА), средние ароматические (СА), тяжелые ароматические компоненты (ТА), смолы 1 (бензолные), смолы 2 (спирто-бензолные) представлен на рис. 1.

На основании индекса коллоидной неустойчивости (*Gaestel Index*) (отношение суммы насыщенных компонентов и асфальтенов к сумме ароматических компонентов и смол) битумы располагаются в ряд Битум 1 (0.429) → Битум 3 (0.490) → Битум 2 (0.570). Полученные результаты показывают, что технология получения битума заметно влияет на его стабильность к термоокислительному старению и групповой химический состав. Все три образца битума находятся в оптимальном диапазоне стабильности, близком к лучшим образцам битумов, полученных вакуумной перегонкой.

Совместимость полимера с битумом очень важна для получения однородного, работоспособного и стабильного при хранении модифицированного битумного вяжущего. Проведенные методом флуоресцентной микроскопии исследования структуры образцов ПМБ 1–3 (на примере ПМБ-1, рис. 2) и ХПМБ 1–3 (на примере ХПМБ-1, рис. 3) показали в них схожее равномерное распределение полимера в объеме вяжущего, не зависящее от его группового состава, в частности, содержания асфальтенов.

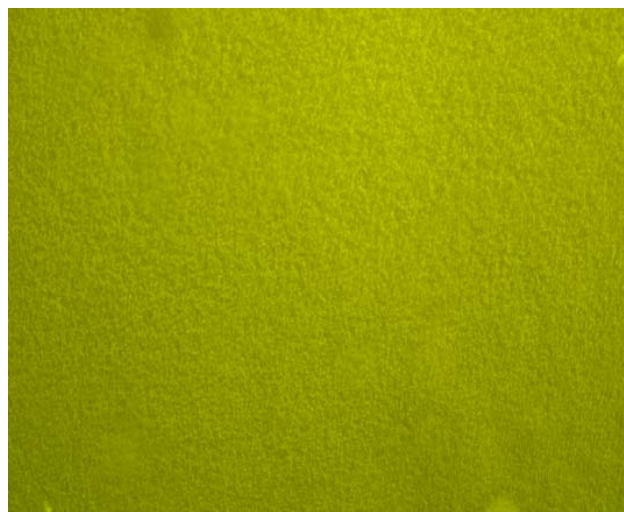


Рис 2. Фотография поверхности образца ПМБ 1. Увеличение 100Х

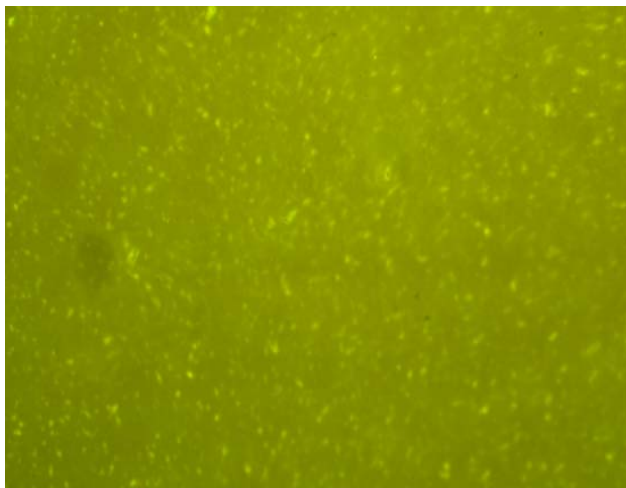


Рис 3. Фотография поверхности образца ХПМБ 1. Увеличение 100Х

По изображению поверхности образца ПМБ (на примере ПМБ-1, рис. 2) можно заключить, что в вяжущих, модифицированных только СБС-полимером, полимер диспергировали в виде частиц с преобладающим размером до 10 мкм, образец имеет, кроме того, достаточно однородную структуру дисперсной фазы. По изображению поверхности образца ХПМБ (на примере ХПМБ-1, рис. 3) можно сделать вывод, что в вяжущем, модифицированном полимером и химическим модификатором, присутствуют полимерно-асфальтеновые агломераты в виде крупных частиц вытянутой формы с преобладающим размером от 10 до 100 мкм. При этом в объеме образец имеет более однородную структуру дисперсной фазы.

Полученные результаты, показывающие более высокую степень структурированности ХПМБ по сравнению с ПМБ, коррелируют с литературными данными, например, с публикацией ²¹.

На рис. 4 показано, что при действии полифосфорной кислоты на асфальтеновые агломераты битумного вяжущего происходит их пептизация и образование более разветвленной пространственной структуры дисперсной фазы.

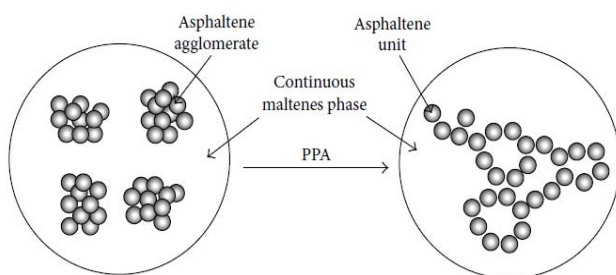


Рис. 4. Действие полифосфорной кислоты на коллоидную систему битумных вяжущих ²¹

Результаты исследований реологии, сдвиговой, усталостной и низкотемпературной устойчивости по ГОСТ Р 58400.1 промышленных битумов и лабораторных образцов модифицированных вяжущих ПМБ 1–3 и ХПМБ 1–3 представлены в табл. 2. Графики изменения сдвиговой устойчивости и фазового угла при разных температурах образцов битумов и модифицированных вяжущих до и после окисления по методу *RTFOT* приведены на рис. 5. Полученные результаты и графические зависимости наглядно демонстрируют изменения, происходящие в дисперсной структуре битумов при их модификации за счет образования дополнительного полимерного каркаса (образцы ПМБ) или асфальтено-полимерных агломератов (ХПМБ):

- повышение динамической вязкости от 0.25–0.43 у битумов, до 1.86–2.32 у ПМБ и 2.60–2.96 у ХПМБ;

- повышение сдвиговой устойчивости исходных вяжущих от 62.2–63.2 у битумов, до 80.2–84.3 у ПМБ и 88.4–93.9 у ХПМБ;

- улучшение пластичности и эластичности вяжущего – снижение фазового угла при разных температурах (от 80–85 у битумов, до 55–70 у ПМБ и 50–65 у ХПМБ), снижение показателя жесткости *S* низкотемпературной устойчивости.

При этом у образцов ПМБ и ХПМБ не происходит существенного ухудшения показателей усталостной и низкотемпературной устойчивости (показатель *m*), что характерно для битумов с такими высокими значениями сдвиговой устойчивости.

У модифицированных только СБС-полимером образцов ПМБ 1–3, испытанных по ГОСТ Р 58400.1, следует отметить значительную разницу в уровне верхних границ эксплуатации исходных вяжущих (80.2–84.3 °С) и после старения по методу *RTFOT* (75.4–80.1 °С). Причина этого снижения показателя состоит в разном нормировании по ГОСТ Р 58400.1 свойств вяжущего при испытании на *DSR* по ГОСТ Р 58400.10 исходных (норма не менее 1.0 кПа при 10 рад/с при температуре испытания) и состаренных по методу *RTFOT* (норма не менее 2.2 кПа при 10 рад/с при температуре испытания). Согласно этим требованиям, битумы, подвергнутые термоокислительному старению, должны обеспечивать сдвиговую устойчивость в 2.2 раза большую, чем исходный несостаренный битум. Если для битумов и ХПМБ образцов наблюдается повышение устойчивости после старения примерно в 2 раза, для модифицированного СБС-полимером вя-

**Физико-химические показатели образцов
полимерно-модифицированных битумных вяжущих**

Наименование показателя	Требования ГОСТ Р 58400.1, ГОСТ Р 58400.2	Основа УНХ						Основа СарНПЗ		
		Битум 1	ПМБ 1	ХПМБ 1	Битум 2	ПМБ 2	ХПМБ 2	Битум 3	ПМБ 3	ХПМБ 3
Глубина проникания иглы при 25 °С, 0.1 мм	-	92	59	49	99	66	55	72	52	49
Температура размягчения по кольцу и шару, °С	-	45.8	75.7	77.2	46.3	72.0	76.1	48.9	72.5	75.8
Динамическая вязкость при 135 °С, Па·с	не более 3	0.40	2.32	2.96	0.43	1.86	2.67	0.25	1.97	2.60
Сдвиговая устойчивость исходного вяжущего при 10 рад/с при температуре, °С	$G^*/\sin \delta \geq 1.0$ кПа	63.2	84.3	93.9	62.2	83.5	91.8	63.1	80.2	88.4
Изменение массы после старения по методу RTFOT, %	не более 1	0.0	0.06	0.0	0.1	-0.03	-0.03	0.06	0.03	-0.06
Сдвиговая устойчивость вяжущего, состаренного по методу RTFOT, при 10 рад/с, при температуре, °С	$G^*/\sin \delta \geq 2.2$ кПа	64.2	80.1	95.6	61.7	75.5	90.3	63.5	75.4	87.8
Усталостная устойчивость вяжущего, состаренного по методу PAV (при 100 °С), при 10 рад/с при температуре, °С	$G^* \cdot \sin \delta \leq 5000$ кПа	13.4	13.5	12.5	9.9	10.5	10.6	16.4	16.1	16.5
	$G^* \cdot \sin \delta \leq 6000$ кПа	11.8	11.9	10.7	8.3	8.8	8.8	14.8	14.4	14.7
Низкотемпературная устойчивость вяжущего, состаренного по методу PAV (при 100 °С): при минус 12 °С жесткость, S, МПа ползучесть, m при минус 18 °С жесткость, S, МПа ползучесть, m при минус 24 °С жесткость, S, МПа ползучесть, m	S, не более 300 МПа m, не менее 0.300	-						93.8 0.317	85.1 0.318	79.7 0.308
		152 0.319	115 0.329	104 0.306	94.6 0.336	73 0.336	63.9 0.311	199 0.282	167 0.273	160 0.271
		311 0.272	262 0.286	250 0.278	197 0.301	175 0.296	165 0.292	-	-	-
Фактический температурный диапазон эксплуатации (ТДЭ) по ГОСТ Р 58400.3 вяжущего, состаренного по методу PAV (при 100 °С)		63.2-30.4 (93.6)	80.1-32.0 (112.1)	93.9-29.3 (123.2)	61.7-34.2 (95.9)	75.5-33.4 (108.9)	90.3-31.5 (121.8)	63.1-24.9 (88.0)	75.4-24.4 (99.8)	87.8-23.3 (111.1)
Марка PG по ГОСТ Р 58400.1		58-28	70-28	70-28	58-34	70-28	70-28	58-22	70-22	70-22

жущего ПМБ термоокислительные изменения структуры протекают существенно медленнее. Таким образом, повышение жесткости структуры и сдвиговой устойчивости в модифицированных СБС-полимером вяжущих (образцы ПМБ 1–3 показатели ТДЭ 99.8–112.1) существенно отличается от комплексно модифицированных вяжущих (образцы ХПМБ 1–3 показатели ТДЭ 111.1–123.2), что в первую очередь связано с «ухудшением» показателей сдвиговой устойчивости после старения по методу *RTFOT* и снижением верхней границы эксплуатации марки *PG* по ГОСТ Р 58400.1 у образцов ПМБ.

Результаты исследования устойчивости к многократным сдвиговым деформациям по ГОСТ Р 58400.2 образцов промышленных би-

тумов и модифицированных вяжущих ПМБ 1–3 и ХПМБ 1–3 представлены в табл. 3. Данные табл. 3 и график осцилляционной сдвиговой деформации битумов Башнефть-УНХ во времени при разном уровне нагрузок (0.1 кПа, 3.2 кПа, 10.0 кПа) и температуре 46, 52 и 58 °С (рис. 6) показывают схожее поведение битумов при нагрузках 3.2 кПа независимо от разницы в процентном содержании асфальтенов и группового состава, а также низкую устойчивость битумов к высоким нагрузкам (при 10.0 кПа – нагруженный грузовой транспорт) уже при температуре 46 °С.

Данные табл. 3 и график осцилляционной сдвиговой деформации полимерно-модифицированных битумных вяжущих ПМБ 1–3 и ХПМБ 1–3 во времени при разном уровне на-

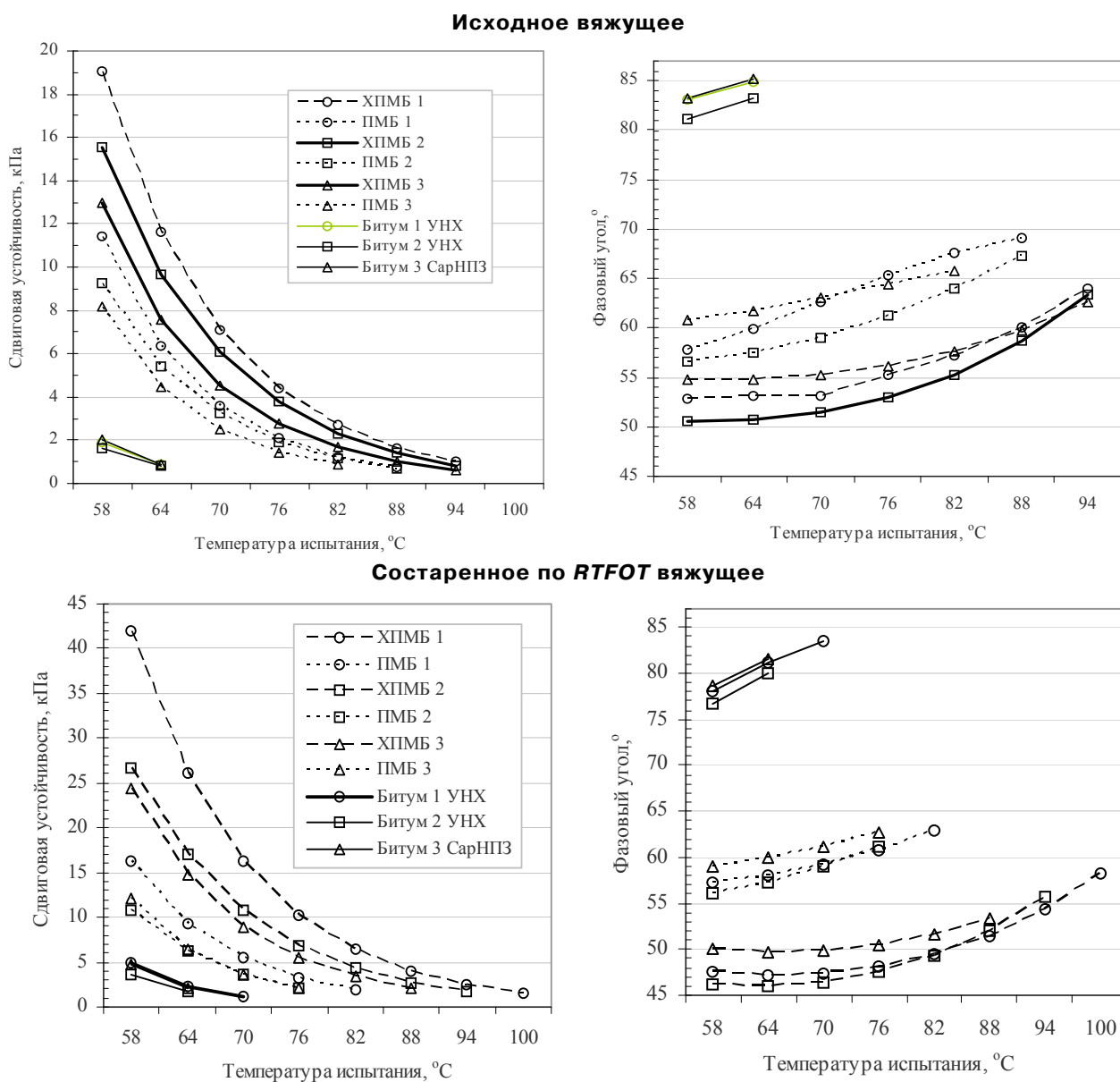


Рис. 5. Сдвиговая устойчивость и фазовый угол для исходных и состаренных по RTFOT вяжущих при разных температурах испытания

грузок (0.1 кПа, 3.2 кПа, 10.0 кПа) и температурах 64 и 70 °С (рис. 7 и 8) наглядно демонстрируют большую устойчивость асфальтено-полимерного каркаса в полимерно-модифицированном вяжущем к многократным сдвиговым деформациям по сравнению с исходным битумом. Действие небольшого количества химического модификатора (0.3% полифосфорной кислоты) за счет пространственного перераспределения асфальтеновых агломератов в асфальтено-полимерном каркасе образцов ХПМБ 1–3 позволило существенно повысить их сдвиговую устойчивость, устойчивость к многократным сдвиговым деформациям как при нагрузке 3.2 кПа (легковой транспорт), так и при нагрузке 10.0 кПа (нагруженный грузовой транспорт) при температуре испытания до 70 °С.

При исследовании свойств модифицированных вяжущих на основе окисленных битумов с содержанием асфальтенов 14.7–18.7 %, имеющих в структуре дополнительный полимерный каркас, установлено, что содержание асфальтенов не оказывает существенного влияния на уровень сдвиговой устойчивости и устойчивости к сдвиговым деформациям битумного вяжущего. При образовании однородного полимерно-асфальтенового каркаса в образцах ПМБ и особенно ХПМБ на его свойства большее влияние оказывает оптимальное сочетание смол и масел в мальтеновой части, а также их химическая природа, что характеризует низкий индекс их стабильности. Полученные результаты полностью сочетаются с данными, опубликованными ранее ²⁶.

**Устойчивость к многократным сдвиговым деформациям
образцов промышленных битумов**

Наименование показателя	Требования ГОСТ Р 58400.2	Основа УНХ						Основа СарНПЗ		
		Битум 1	ПМБ 1	ХПМБ 1	Битум 2	ПМБ 2	ХПМБ 2	Битум 3	ПМБ 3	ХПМБ 3
Тип марки битумного вяжущего по ГОСТ Р 58400.2, соответствующий максимально допустимому уровню транспортной нагрузки при температуре испытания	Тип марки S при температуре испытания, °C	58			58			58		
	$J_{3,2}$ кПа ⁻¹ (не более 4.5)	2.00			2.91			2.08		
	$\Delta J_{0,1-3,2}$, % (не более 75%)	29.44			163.2			26.2		
	Тип марки Н при температуре испытания, °C	52			52	70		52		
	$J_{3,2}$ кПа ⁻¹ (не более 2.0)	1.2			1.21	1.09		0.55		
	$\Delta J_{0,1-3,2}$, % (не более 75%)	75.0			136.0	109.5		22.3		
	Тип марки V при температуре испытания, °C	46	70		46			52	70	
	$J_{3,2}$ кПа ⁻¹ (не более 1.0)	0.46	0.54		0.47			0.55	0.78	
	$\Delta J_{0,1-3,2}$, % (не более 75%)	45.86	85.4		73.8			22.3	111.5	
	Тип марки Е при температуре испытания, °C	46	64	70	46	64	70	46	64	70
	$J_{3,2}$ кПа ⁻¹ (не более 0.5)	0.46	0.17	0.04	0.47	0.35	0.06	0.20	0.29	0.07
	$\Delta J_{0,1-3,2}$, % (не более 75%)	45.86	65.4	61.3	73.8	74.5	58.3	17.6	75.0	52.6
Соответствие битумного вяжущего, состаренного по методу PAV (при 100°C), марки PG по ГОСТ Р 58400.2 (температурный диапазон эксплуатации)	PG X(Z) ± Y	58(S)-28 (86) 52(H)-28 (80) 46(V)-28 (74) 46(E)-28 (74)	64(E)-28 (92)	70(E)-28 (98)	46(V)-34 (80) 46(E)-34 (80)	64(E)-28 (92)	70(E)-28 (98)	58(S)-22 (80) 52(H)-22 (74) 52(V)-22 (74) 46(E)-22 (68)	64(E)-22 (86)	70(E)-22 (92)

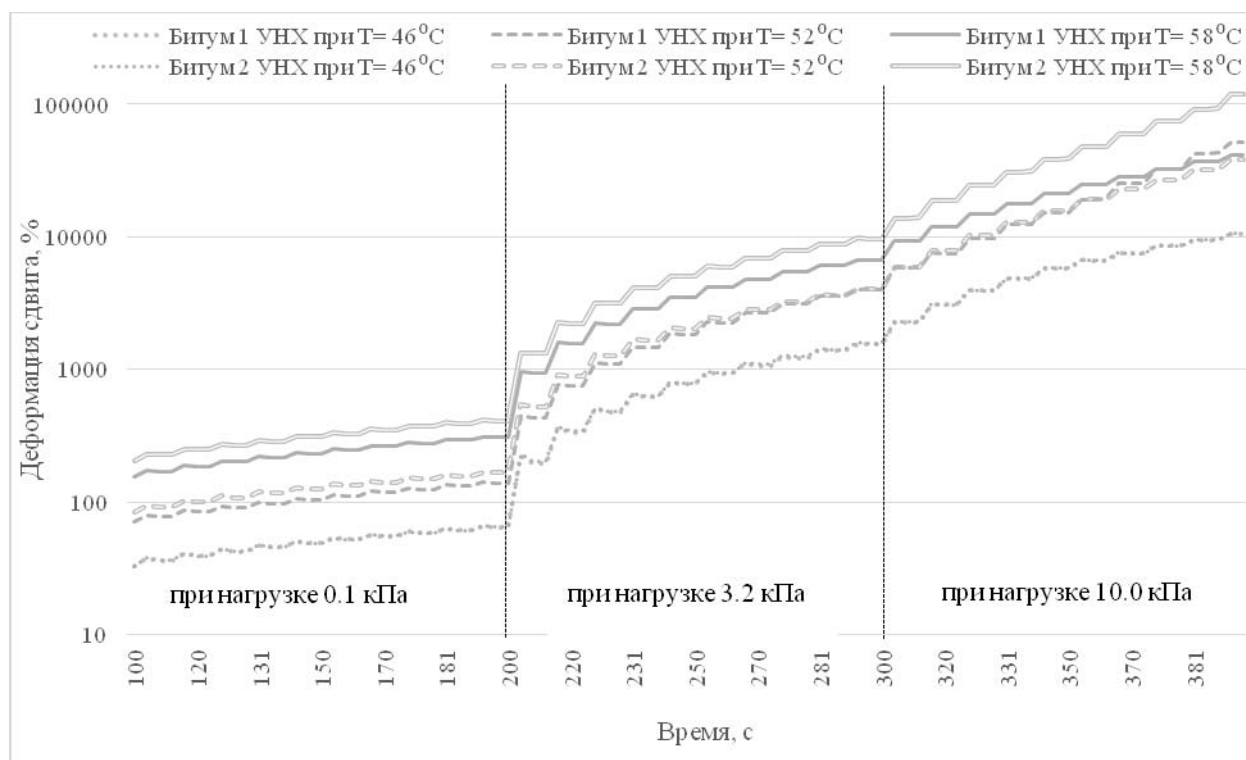


Рис. 6. Осцилляционная сдвиговая деформация битумов УНХ во времени: при разном уровне нагрузок (0.1, 3.2, 10.0 кПа) и температуре 46, 52 и 58 °C

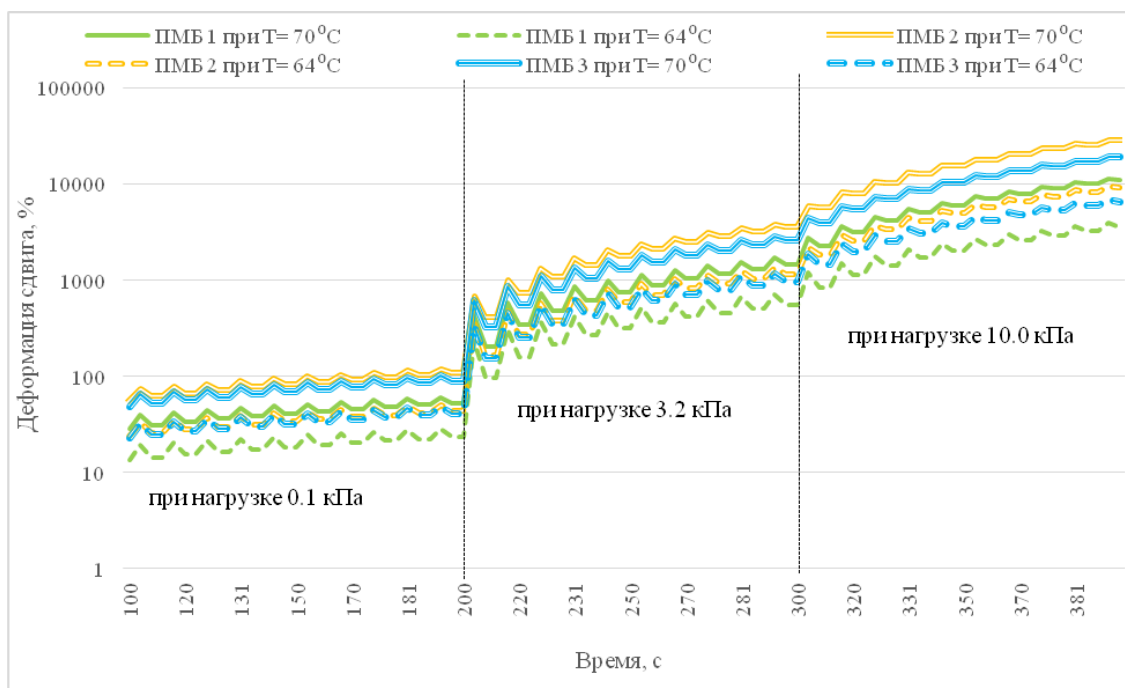


Рис. 7. Осцилляционная сдвиговая деформация полимерно-модифицированных битумных вяжущих ПМБ 1-3 во времени: при разном уровне нагрузок (0.1, 3.2, 10.0 кПа) и температуре 64 и 70 °C

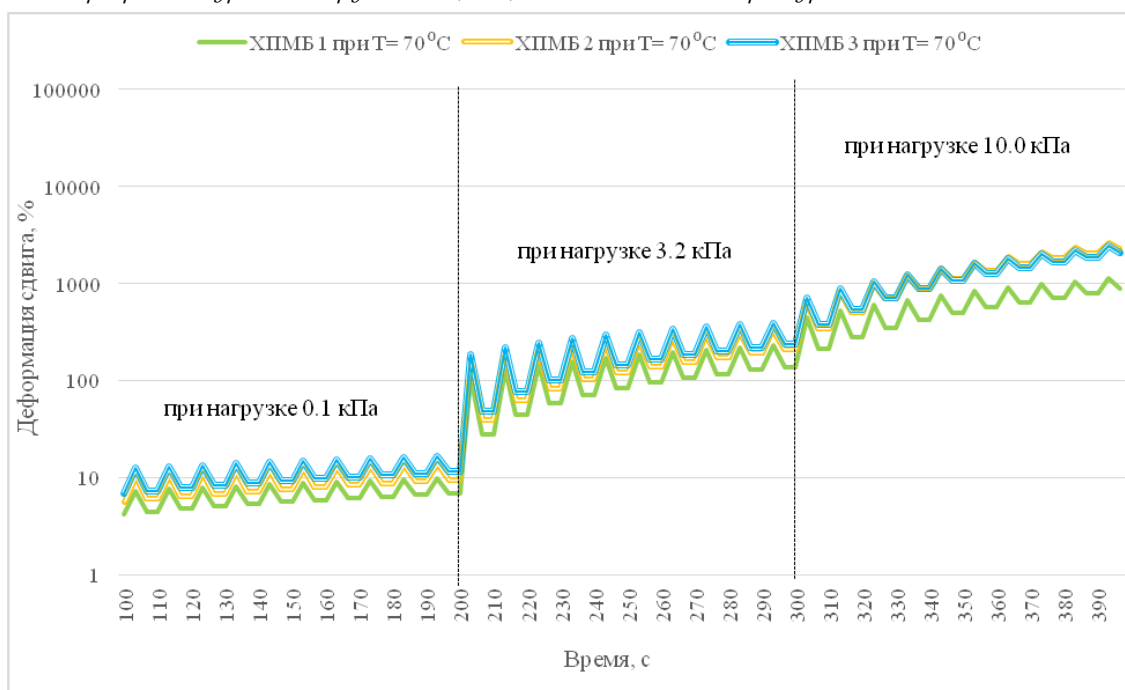


Рис. 8. Осцилляционная сдвиговая деформация полимерно-модифицированных битумных вяжущих ХПМБ 1–3 во времени: при разном уровне нагрузок (0.1, 3.2, 10.0 кПа) и температуре 70 °C

Таким образом, в ходе работы был выявлен синергетический эффект и разработан способ модификации окисленных битумов комплексным физико-химическим модификатором (полимер СБС и элементная сера, полифосфорная кислота 115%). Действие небольшого количества химического модификатора (0.3% полифосфорной кислоты) в комплексе с поли-

мером СБС и серой позволило существенно повысить сдвиговую устойчивость битумных вяжущих независимо от группового химического состава окисленного битума, устойчивость к многократным сдвиговым деформациям как при нагрузке 3.2 кПа (легковой транспорт), так и при 10.0 кПа (нагруженный грузовой транспорт) при температуре испытания до 70 °C.

Литература

1. Крупин Н.В. Обзор современных мировых тенденций развития асфальтобетонов // Дороги России.— 2020.— №1 (115).— С.6-13.
2. Копотилов А. Улучшение свойств дорожных битумов // Дороги России.— 2020.— №2 (116).— С.42-49.
3. Исаков А.М., Тараненко А.В. Новые методы оценки вяжущих // Мир дорог.— 2020.— №128.— С.98-99.
4. Копотилов А. Битум. Без альтернатив // Дороги России.— 2021.— №2 (122).— С.7-21.
5. Гохман Л.М. Комплексные органические вяжущие материалы на основе блоксополимеров типа СБС.— М.: «ЭКОНИНФОРМ», 2004.— 584 с.
6. Галдина В.Д. Модифицированные битумы.— Омск: СибАДИ, 2009.— 228 с.
7. McNally T. Polymer Modified Bitumen: Properties and Characterization.— U.K.: Woodhead Publishing Limited, 2011.— 424 p.
8. Chen J.S., Huang C.C. Fundamental Characterization of SBS-Modified Asphalt Mixed with Sulfur // Journal of Applied Polymer Science.— 2007.— V.103(5).— Pp.2817-2825.
9. Zhang F., Yu J., Wu S. Effect of ageing on rheological properties of storage-stable SBS/sulfur-modified asphalts // Journal of Hazardous Materials.— 2010.— V.182.— Pp.507-517.
10. Zhang F., Hu C. The research for SBS and SBR compound modified asphalts with polyphosphoric acid and sulfur // Construction and Building Materials.— 2013.— V.43.— Pp.461-468.
11. Zhu J., Birgisson B., Kringos N. Polymer modification of bitumen: Advances and challenges // European Polymer Journal.— 2014.— V.54.— Pp.18-38.
12. Xiao F., Amirkhanian S., Wang H., Hao P. Rheological property investigations for polymer and polyphosphoric acid modified asphalt binders at high temperatures // Construction and Building Materials.— 2014.— V.64.— Pp.316-323.
13. Domingos M. D. I., Faxina A. L. Rheological analysis of asphalt binders modified with Elvaloy terpolymer and polyphosphoric acid on the multiple stress creep and recovery test // Materials and Structures.— 2015.— V.48(5).— Pp.1405-1416.
14. Jasso M., Hampl R., Vacin O., Bakos D., Stastna J., Rheology of conventional asphalt modified with SBS, Elvaloy and polyphosphoric acid // Fuel Processing Technology.— 2015.— V.140.— Pp.172-179.
15. Behnood A., Olek J. Rheological properties of asphalt binders modified with styrene-butadiene-styrene (SBS), ground tire rubber (GTR), or polyphosphoric acid (PPA) // Construction and Building Materials.— 2017.— V.151.— Pp.464-478.
16. Hao P., Zhai R., Zhang Z., Cao X. Investigation on performance of polyphosphoric acid (PPA)/SBR compound-modified asphalt mixture at high and low temperatures // Road Materials and Pavement Design.— 2018.— V.20(1).— Pp.1-15.

References

1. Krupin N.V. *Obzor sovremennykh mirovykh tendetsiy razvitiya asfal'tobetonov* [Overview of current global trends in the development of asphalt concrete]. *Dorogi Rossii* [Roads of Russia], 2020, no.1, pp.6-13.
2. Kopotilov A. *Uluchshenie svoystv dorozhnykh bitumov* [Improving the properties of road bitumen]. *Dorogi Rossii* [Roads of Russia], 2020, no.2, pp.42-49.
3. Isakov A.M., Taranenko A.V. *Novye metody otsenki vyazhushchikh* [New methods for evaluating binders]. *Mir dorog* [The world of roads], 2020, no.128, pp.98-99.
4. Kopotilov A. *Bitum. Bez al'ternativ* [Bitumen. Without alternatives]. *Dorogi Rossii* [Roads of Russia], 2021, no.2, pp.7-21.
5. Gokhman L.M. *Kompleksnye organicheskie vyazhushchie materialy na osnove blokso-polymerov tipa SBS* [Complex organic binders based on block copolymers of the SBS type]. Moscow, EKONINFORM Publ., 2004. 584 p.
6. Galdina V.D. *Modifitsirovannye bitумы* [Modified bitumen]. Omsk, SibADI Publ., 2009, 228 p.
7. McNally T. [Polymer Modified Bitumen: Properties and Characterization]. U.K., Woodhead Publishing Limited, 2011, 424 p.
8. Chen J.S., Huang C.C. [Fundamental Characterization of SBS-Modified Asphalt Mixed with Sulfur]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, vol.103, pp.2817-2825.
9. Zhang F., Yu J., Wu S. [Effect of ageing on rheological properties of storage-stable SBS/sulfur-modified asphalts]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, vol.182, pp.507-517.
10. Zhang F., Hu C. [The research for SBS and SBR compound modified asphalts with polyphosphoric acid and sulfur]. *Construction and Building Materials*, 2013, vol.43, pp.461-468.
11. Zhu J., Birgisson B., Kringos N. [Polymer modification of bitumen: Advances and challenges]. *European Polymer Journal*, 2014, vol.54, pp.18-38.
12. Xiao F., Amirkhanian S., Wang H., Hao P. [Rheological property investigations for polymer and polyphosphoric acid modified asphalt binders at high temperatures]. *Construction and Building Materials*, 2014, vol.64, pp.316-323.
13. Domingos M. D. I., Faxina A. L. [Rheological analysis of asphalt binders modified with Elvaloy terpolymer and polyphosphoric acid on the multiple stress creep and recovery test]. *Materials and Structures*, 2015, vol.48, pp.1405-1416.
14. Jasso M., Hampl R., Vacin O., Bakos D., Stastna J. [Rheology of conventional asphalt modified with SBS, Elvaloy and polyphosphoric acid]. *Fuel Processing Technology*, 2015, vol.140, pp.172-179.
15. Behnood A., Olek J. [Rheological properties of asphalt binders modified with styrene-butadiene-styrene (SBS), ground tire rubber (GTR), or polyphosphoric acid (PPA)]. *Construction and Building Materials*, 2017, vol.151, pp.464-478.
16. Hao P., Zhai R., Zhang Z., Cao X. [Investigation on performance of polyphosphoric acid (PPA)/SBR compound-modified asphalt mixture at high and low temperatures]. *Road Materials and Pavement Design*, 2018, vol.20, pp.1-15.

17. Wang C., Wang Y. Physico-chemo-rheological characterization of neat and polymer-modified asphalt binders // *Construction and Building Materials*.— 2019.— V.199.— Pp.471-482.
18. Behnood A., Gharehveran M.M. Morphology, Rheology and Physical Properties of Polymer-Modified Asphalt Binders // *European Polymer Journal*.— 2019.— V.112.— Pp.766-791.
19. Porto M., Caputo P., Loise V., Eskandarsefat S., Teltayev B., Rossi C.O. Bitumen and Bitumen Modification: A Review on Latest Advances // *Appl. Sci.*— 2019.— V.9.— 742 p.
20. Lesueur D. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification // *Advances in Colloid and Interface Science*.— 2008.— №145 (1-2).— Pp.42-82.
21. Петрова Л.М., Зайдуллин И.М., Аббакумова Н.А., Хуснутдинов И.Ш., Кашапова Р.Р. Информативность параметров состава и строения битумов для оценки их сопротивления старению // *Вестник Казанского технологического университета*.— 2011.— №10.— С.131-134.
22. Gentile L., Filippelli L., Rossi C.O., Baldino N., Ranieri G.A. Rheological and ¹H-NMR Spin-Spin Relaxation Time for the Evaluation of the Effects of PPA Addition on Bitumen // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*.— 2014.— V.558.— Pp.54-63.
23. Опасенко О.Н., Лукша О.В., Жигалова О.Л., Крутько Н.П., Чернецкая В.М., Козинец Т.А. Влияние природы функциональных групп химических модификаторов на термическую стабильность нефтяного битума // *Известия национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук*.— 2015.— №1.— С.101-106.
24. Varanda C., Portugal I., Ribeiro J., Silva A.M.S., Silva C.M. Influence of Polyphosphoric Acid on the Consistency and Composition of Formulated Bitumen: Standard Characterization and NMR Insights // *Journal of Analytical Methods in Chemistry*.— 2016.— Pp.1-16.
25. Calandra P., Caputo P., De Santo M.P., Todaro L., Liveri V.T., Rossi C.O. Effect of additives on the structural organization of asphaltene aggregates in bitumen // *Construction and Building Materials*.— 2019.— V.199.— Pp.288-297.
26. Дубина С.И., Никольский В.Г., Дударева Т.В., Красоткина И.А., Степанов В.Ф., Карпеев С.В. Тестирование битумных вяжущих // *Автомобильные дороги*.— 2016.— №5 (1014).— С.72-77; №6 (1015).— С.40-43; №7 (1016).— С.38-41.
27. Харпаев А. В., Симчук Е. Н. Подходы к оценке процессов старения битумных вяжущих материалов в асфальтобетонных покрытиях // *Дороги России*.— 2020.— №2(116).— С.50-67.
28. Дубина С.И., Джафаров Р.М., Никольский В.Г., Красоткина И.А., Синкевич М.Ю., Кудрявцев В.А. Настоящее и будущее композиционных резино-полимерно-битумных дисперсных систем // *Мир дорог*.— 2020.— №128.— С.42-47.
29. Хойберг, А.Дж. Битумные материалы.— М.: Химия, 1974.— 248 с.
17. Wang C., Wang Y. [Physico-chemo-rheological characterization of neat and polymer-modified asphalt binders]. *Construction and Building Materials*, 2019, vol.199, pp.471-482.
18. Behnood A., Gharehveran M.M. [Morphology, Rheology and Physical Properties of Polymer-Modified Asphalt Binders]. *European Polymer Journal*, 2019, vol.112, pp.766-791.
19. Porto M., Caputo P., Loise V., Eskandarsefat S., Teltayev B., Rossi C.O. [Bitumen and Bitumen Modification: A Review on Latest Advances]. *Appl. Sci.*, 2019, vol.9, 742 p.
20. Lesueur D. [The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2008, vol.145, pp.42-82.
21. Petrova L.M., Zaydullin I.M., Abbakumova N.A., Khusnutdinov I.Sh, Kashapova R.R. *Informativnost' parametrov sostava i stroeniya bitumov dlya otsenki ikh soprotivleniya stareniyu* [Informativeness of the parameters of the composition and structure of bitumen to assess their resistance to aging]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan Technological University], 2011, no.10, pp.31-134.
22. Gentile L., Filippelli L., Rossi C.O., Baldino N., Ranieri G.A. [Rheological and ¹H-NMR Spin-Spin Relaxation Time for the Evaluation of the Effects of PPA Addition on Bitumen]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2014, vol.558, pp.54-63.
23. Opasenko O.N., Luksha O.V., Zhigalova O.L., Krut'ko N.P., Chernetskaya V.M., Kozinets T.A. [The effect of chemical modifiers' functional groups on the oil bitumen thermal stability]. *Proceedings of the national Academy of sciences of Belarus. Chemical series*, 2015, no.1, pp.101-106.
24. Varanda C., Portugal I., Ribeiro J., Silva A.M.S., Silva C.M. [Influence of Polyphosphoric Acid on the Consistency and Composition of Formulated Bitumen: Standard Characterization and NMR Insights]. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2016, pp.1-16.
25. Calandra P., Caputo P., De Santo M.P., Todaro L., Liveri V.T., Rossi C.O. [Effect of additives on the structural organization of asphaltene aggregates in bitumen]. *Construction and Building Materials*, 2019, vol.199, pp.288-297.
26. Dubina S.I., Nikol'skiy V.G., Dudareva T.V., Krasotkina I.A., Stepanov V.F., Karpeev S.V. *Testirovanie bitumnykh vyazhushchikh* [Testing of bitumen binders]. *Avtomobil'nye dorogi* [Highways], 2016, no.5, pp.72-77; no.6, pp.40-43; no.7, pp.38-41.
27. Kharpaev A.V., Simchuk E.N. *Podkhody k otsenke protsessov stareniya bitumnykh vyazhushchikh materialov v asfal'tobetonnykh pokrytiyakh* [Approaches to the assessment of the aging processes of bituminous binders in asphalt concrete coatings]. *Dorogi Rossii* [Roads of Russia], 2020, no.2, pp.50-67.
28. Dubina S.I., Dzhafarov R.M., Nikol'skiy V.G., Krasotkina I.A., Sinkevich M.Yu., Kudryavtsev V.A. *Nastoyashchee i budushchee kompozitsionnykh rezino-polimerno-bitumnykh dispersnykh sistem* [The present and future of composite rubber-polymer-bitumen dispersed systems]. *Mir dorog* [The world of roads], 2020, no.128, pp.42-47.
29. Khoyberg, A.Dzh. *Bitumnye materialy* [Bituminous materials]. Moscow, Khimiya Publ., 1974, 248 p.

Х. В. Нальгиева (асп., инж.)¹, М. А. Копытов (к.х.н., с.н.с.)¹, Е. А. Сударев (к.т.н., ст. преп.)²

ХАРАКТЕРИСТИКИ МАКРОСТРУКТУРЫ ОСТАТОЧНЫХ АСФАЛЬТЕНОВ И НЕРАСТВОРИМЫХ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА АСФАЛЬТЕНОВ ВАКУУМНОГО ОСТАТКА УСИНСКОЙ НЕФТИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

¹ Институт химии нефти СО РАН, лаборатория углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти 634055, г. Томск, Академический пр., 4; тел. (3822)491879, e-mail: nalgieva@ipc.tsc.ru

² Томский политехнический университет, научно-образовательный центр Н.М. Кижнера 634034, г. Томск, пр. Ленина, 43а; тел. (3822)701777, e-mail: nalgieva@ipc.tsc.ru

Kh. V. Nalgieva¹, M. A. Kopytov¹, E. A. Sudarev²

MACROSTRUCTURAL CHARACTERISTICS OF RESIDUAL ASPHALTENES AND INSOLUBLE PRODUCTS OF THE THERMOLYSIS OF ASPHALTENES FROM THE USINSK OIL VACUUM RESIDUE IN SUPERCRITICAL WATER

¹ Institute of Petroleum Chemistry SB RAS

4, Akademicheskij Prospekt Str., 634055, Tomsk, Russia; ph. (3822)491879, e-mail: nalgieva@ipc.tsc.ru

² Tomsk Polytechnic University

43a, Prospekt Lenina Str., 634034, Tomsk, Russia; ph. (3822)701777, e-mail: nalgieva@ipc.tsc.ru

Методами рентгеноструктурного анализа изучено влияние сверхкритической воды на параметры макроструктуры остаточных асфальтенов и нерастворимых продуктов термоллиза, полученных при конверсии асфальтенов вакуумного остатка Усинской нефти. На основании полученных данных показано, что проведение термоллиза в среде сверхкритической воды, в сравнении с конверсией без воды, приводит к изменениям в остаточных асфальтенах – увеличению среднего диаметра ароматических слоев и фактора ароматичности, в то время как средняя толщина пачки и количество слоев в пачках уменьшается. С помощью сканирующей электронной микроскопии охарактеризована поверхность частиц нерастворимых продуктов термоллиза. Различия в морфологии их поверхности свидетельствуют о влиянии сверхкритической воды на механизмы образования нерастворимых продуктов термоллиза.

Ключевые слова: асфальтены; крекинг; кокс; нерастворимые продукты термоллиза; рентгеноструктурный анализ; рентгенофазовый анализ; сверхкритическая вода; сканирующая электронная микроскопия.

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

The effect of supercritical water on the parameters of the macrostructure of residual asphaltenes and insoluble thermolysis products resulted from the conversion of asphaltenes from the vacuum residue of Usinsk oil has been studied using X-ray diffraction analysis. Based on the data obtained, it is shown that, in comparison with the conversion without water, thermolysis in supercritical water leads to the increase in the average diameter of the aromatic sheets and the aromaticity factor, while the average height of the stacked aromatic sheets and the number of aromatic sheets in a stacked cluster decrease. Using scanning electron microscopy, the surface of particles of insoluble thermolysis products has been characterized. Differences in surface morphology suggest the effect of supercritical water on the mechanisms of formation of insoluble thermolysis products.

Key words: asphaltenes; coke; cracking; insoluble thermolysis products; scanning electron microscope; supercritical water; X-ray phase analysis; X-ray structural analysis.

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

Дата поступления 06.09.21

В будущем, по мере роста спроса на углеводороды и энергетические ресурсы острее будет возникать проблема глубокой переработки тяжелого углеводородного сырья, такого, как тяжелая нефть, битум и вакуумные остатки нефти ¹.

В настоящее время переработка тяжелого углеводородного сырья с целью получения дополнительного количества топливных фракций в основном реализуется с использованием двух подходов: «перераспределение углерода» в получаемых продуктах (термический крекинг, коксование) или «добавление водорода» (гидрокрекинг) ^{2,3}.

Гидрирование позволяет существенно снизить образование кокса и увеличить соотношение Н/С в получаемых продуктах. Но использование данного метода затруднено из-за высокой стоимости процесса и быстрого отравления катализаторов сырьем с высоким содержанием смол и асфальтенов, в которых содержатся высокие концентрации гетероатомов и металлов. Поэтому на данный момент около 70% всего мирового объема тяжелого углеводородного сырья на первых этапах перерабатывается простыми термическими методами ⁴. Главным недостатком термических методов является высокий выход кокса и газообразных продуктов при переработке.

Для устранения перечисленных выше недостатков предлагается проведение крекинга в среде сверхкритической воды (СКВ) ⁵. Вода может являться экологически безопасным и дешевым донором водорода в термических процессах и препятствует образованию кокса ⁶.

Как известно, вода при нормальных условиях является типичным протонным растворителем для неорганических веществ. Однако в сверхкритических условиях вода может вести себя как неполярный растворитель с превосходным коэффициентом диффузии и проявляет не только растворяющую способность для органических веществ и газов, но и участвует в окислительно-восстановительных реакциях ^{7,8}. Ранее было показано, что проведение термолиза углеводородного сырья в среде СКВ позволяет увеличить отношение Н/С в получаемых продуктах ^{9,10}.

Высокий выход кокса и газообразных продуктов при термической переработке тяжелого углеводородного сырья в первую очередь связан с высоким содержанием асфальтенов в сырье, т.к. они являются предшественниками карбенов, карбоидов и кокса ¹¹. Поэтому представляло интерес исследование направленности термических превращений асфальтенов в среде СКВ.

Целью данной работы является установление влияния СКВ на изменение параметров макроструктуры твердых нерастворимых продуктов и остаточных асфальтенов, полученных при конверсии асфальтенов вакуумного остатка Усинской нефти.

Материалы и методы исследования

Асфальтены, используемые в работе, были осаждены добавлением избытка *n*-гексана (40 мл·г⁻¹) в остаток Усинской нефти (>360 °С), который был получен при фракционировании нефти на аппарате АРН-2 по ГОСТ 11011-85. После фильтрации из осажденных асфальтенов экстрагировали остатки мальтенов *n*-гексаном в аппарате Сокслета по стандартной схеме (СТО 1246-2011). Затем полученные асфальтены сушили при 90 °С в вакуумной печи в течение 6 ч. Характеристики используемых асфальтенов и нефтяного остатка мы приводили в своих работах ^{12,13}.

Для экспериментов использовали автоклав объемом 13 см³, который был изготовлен из коррозионно-стойкого сплава ХН65МВУ (аналог сплава Hastelloy C276). Из литературных данных известно, что данный сплав показал хорошую коррозионную стойкость при испытании в СКВ при температуре 450 °С, давлении 25 МПа в течение 70 ч в присутствии хлоридов, сульфатов и кислорода ¹⁴.

Термолиз асфальтенов в среде СКВ проводили в течение 60 мин при достижении температуры 450 °С. Соотношение асфальтены : вода выбрали 3:70 соответственно (в автоклав загружали 0.3 г асфальтенов и 7.5 г воды). Избыток воды обусловлен тем, что асфальтены и другие полиароматические соединения плохо растворяются даже в условиях СКВ ¹⁵. Выбор условий эксперимента (температура, соотношение воды) был обусловлен работами авторов, в которых загружали тяжелое углеводородное сырье и воду в пропорции от 1:20 до 1:100 ^{16–18}.

После термолиза автоклав быстро охлаждали до комнатной температуры, помещая его в холодную дистиллированную воду. После охлаждения через кран производили отбор газа и выгрузку жидких и твердых продуктов термолиза из автоклава.

После разделения продуктов термолиза, перед взвешиванием асфальтены и твердые нерастворимые продукты термолиза (здесь и далее по тексту под термином твердые нерастворимые в хлороформе продукты термолиза понимаются карбены, карбоиды и кокс) сушили в вакуумной печи при 90 °С в течение 6 ч.

Таблица 1

**Параметры макроструктуры
исходных и остаточных асфальтенов**

Обр.	d_m , Å	d_r , Å	L_c , Å	M	L_a , Å	N_a	f_a^{XRD}	φ_a
A0	3.57	5.79	17.47	5.89	16.64	6.24	0.31	0.18
АТСКВ	3.52	5.37	11.17	4.17	17.09	6.41	0.38	0.27
АТ	3.56	5.54	16.78	5.72	15.97	5.98	0.39	0.26

*Примечание: А0 – асфальтены исходного мазута Усинской нефти; АТСКВ – асфальтены выделенные из продуктов термоллиза в среде СКВ при продолжительности 60 мин; АТ – асфальтены, выделенные из продуктов термоллиза без воды.

Дифрактограммы образцов твердых продуктов и асфальтенов были получены на дифрактометре Discover D8 (фирма Bruker, Германия), в монохроматическом $\text{CuK}\alpha$ -излучении (длина волны $\lambda = 0.154184$ нм), в интервале углов $2\theta = 8\text{--}86^\circ$. На рис. 1 представлены примеры дифрактограмм асфальтенов.

Метод рентгеноструктурного анализа (РСА) достаточно часто используется разными авторами^{19–22} для выявления закономерностей изменения параметров макроструктуры асфальтенов и твердых продуктов термоллиза.

Для расчета параметров макроструктуры использовали формулы, как и в работах^{19–23}: межслоевые расстояния в пачках d_m ; расстояние между насыщенными фрагментами молекул, d_r ; средняя толщина пачек, L_c ; среднее количество слоев в пачке, M ; средний диаметр уложенных в пачки плоских фрагментов молекул, L_a ; количество ароматических колец в слое, N_a ; фактор ароматичности – f_a^{XRD} (доля ароматического углерода); степень пачечной организованности углеродных атомов – φ_a (доля атомов углерода в пачках).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1. представлены дифрактограммы исходных асфальтенов (А0) и асфальтенов, выделенных из продуктов термоллиза (АТ и АТСКВ). На дифрактограммах имеются характерные полосы в области $2\theta = 19^\circ$ (γ -полоса), характеризующие наличие в них насыщенных структур¹⁹. Область $2\theta = 26$ и 44° (002 и 100-полоса) характеризует наличие конденсированных ароматических слоев²⁰. Интенсивность γ -полосы для данных образцов уменьшается в ряду А0 → АТСКВ → АТ, а интенсивность полосы 002, наоборот, увеличивается.

Параметры макроструктуры асфальтенов, рассчитанные по данным РФА, представлены в табл. 1.

Исходные асфальтены, выделенные из мазута (А0) (табл. 1) имеют средний диаметр пачки (L_a) около 16.64 Å и число ароматических ядер в слое (N_a), равное 6.24. Средняя толщина пачки (L_c) составляет около 17.47 Å, а количество слоев в пачках (M) около 5.89. Расстояние между алифатическими цепями и нафтеновыми листами (d_r) составляет 5.79 Å.

Асфальтены (АТ и АТСКВ), выделенные из продуктов термоллиза, имеют меньшее значение толщины пачки L_c , чем исходные асфальтены. Данные значения уменьшаются в ряду А0 → АТ → АТСКВ. Для АТСКВ значение толщины пачки составляет $L_c = 11.17$ Å.

Увеличение среднего диаметра ароматических слоев (L_a) в ряду А0 → АТ → АТСКВ может указывать на процессы ароматизации полициклических нафтеноароматических структурных фрагментов молекул. Кроме того, в этом же ряду возрастает доля атомов углерода, сосредоточенных в пачках φ_a (от 0.18 до 0.27).

В ряду А0 → АТСКВ → АТ происходит увеличение фактора ароматичности. Но при расчете величины f_a^{XRD} методом РСА учитываются только ароматические атомы углерода, расположенные в графитоподобных структу-

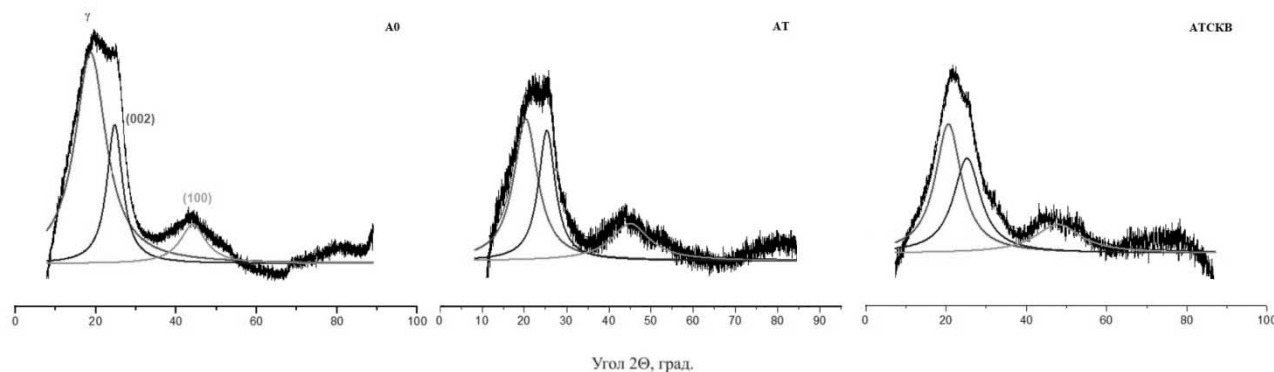


Рис. 1. Дифрактограммы и кривые деконволюции основных полос для исходных (А0) и остаточных асфальтенов, полученных в среде СКВ (АТСКВ) и без воды (АТ)

рах ²³, поэтому полученные значения могут отличаться от значений, полученных другими методами.

Расстояние между ароматическими слоями d_m и насыщенными фрагментами d_r в асфальтенах, выделенных из продуктов термолитиза, в сравнении с исходными асфальтенами, сокращается в ряду $A0 \rightarrow AT \rightarrow ATCKB$. Заметное сокращение расстояния между ароматическими слоями d_m и насыщенными фрагментами d_r для образца $ATCKB$ может указывать на то, что в полученных структурах меньше насыщенных фрагментов. Это согласуется с увеличением диаметра ароматических слоев (L_a) и также объясняется ароматизацией нафтеновых структурных фрагментов молекул.

Термическая обработка асфальтенов приводит к образованию большого количества нерастворимых в хлороформе твердых продуктов (карбены, карбоиды, кокс), доля которых в термолитате может достигать 67% мас. и более.

На рис. 2 представлены дифрактограммы нерастворимых в хлороформе твердых продуктов термолитиза асфальтенов (TPT). На дифрактограммах TPT (рис. 2) в отличие от дифрактограмм асфальтенов (рис. 1) существенно снижается относительная интенсивность γ -полосы, а интенсивность полосы 002, наоборот, увеличивается, что указывает на существенное снижение доли насыщенных структур в TPT .

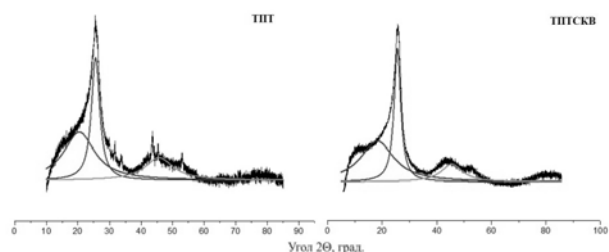


Рис. 2. Дифрактограммы и кривые деконволюции основных полос для твердых продуктов термолитиза, полученных в СКВ ($TPTCKB$) и без воды (TPT)

Параметры макроструктуры нерастворимых в хлороформе твердых продуктов термолитиза асфальтенов рассчитанных по данным РФА представлены в табл. 2.

TPT , в отличие от исходных и остаточных асфальтенов, характеризуются меньшим значением среднего расстояния между ароматическими слоями (d_m), но большим количеством средних слоев в пачке (M), более высоким значением фактора ароматичности (f_a^{XRD}) и расстоянием между насыщенными структурами (d_r). Также для TPT в сравнении с ас-

фальтенами характерно более высокое значение доли атомов углерода, сосредоточенных в пачках φ_a .

Таблица 2
Параметры макроструктуры твердых продуктов термолитиза

Обр.	d_m , Å	d_r , Å	L_c , Å	M	L_a , Å	N_a	f_a^{XRD}	φ_a
ТПТСКВ	3.48	6.10	27.52	8.90	18.63	6.99	0.39	0.30
ТПТ	3.48	5.53	25.72	8.39	16.18	6.07	0.40	0.30

*Примечание: $ТПТСКВ$ – нерастворимые в хлороформе твердые продукты термолитиза асфальтенов в среде СКВ; $ТПТ$ – нерастворимые в хлороформе твердые продукты термолитиза асфальтенов.

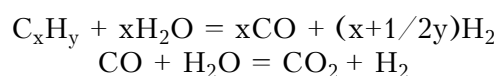
$ТПТСКВ$ (полученные при конверсии асфальтенов в СКВ) в сравнении с $ТПТ$, полученными при термолитизе без воды, характеризуются более высокими значениями d_r , L_a , L_c , что указывает на то, что СКВ влияет не только на выход $ТПТ$, но и на механизм их образования.

Особенности макроструктуры $ТПТ$ и $ТПТСКВ$ возможно объяснить деструкцией периферийных алкильных заместителей и мостиков, соединяющих структурные блоки асфальтенов. Одновременно при термолитизе протекает ароматизация нафтеновых структурных фрагментов и конденсация структурных блоков.

Для изучения поверхности $ТПТ$ использовали метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), исследование проводили на микроскопе JSM-6000 при ускоряющем напряжении 15 кВ.

На рис. 3, 4 приведены электронные микрофотографии $ТПТ$ и $ТПТСКВ$. Морфология поверхности твердых продуктов в зависимости от условий термолитиза значительно отличается. При термолитизе в отсутствие воды $ТПТ$ характеризуется плотной структурой и «шероховатой» поверхностью без пор. $ТПТСКВ$ имеют пористую структуру со средним диаметром пор и пузырьков 20–50 μm . При этом внутри поры имеют гладкую поверхность.

Образование пор объясняется тем, что СКВ обладает хорошими растворяющими и диспергирующими свойствами, благодаря которым обеспечивается доступность воды не только на поверхности сырья. СКВ при данных условиях может участвовать в реакциях с образованием газообразных продуктов ²⁴:



Образовавшийся водород может препятствовать рекомбинации макрорадикалов, что сказывается на уменьшении выхода $ТПТСКВ$.

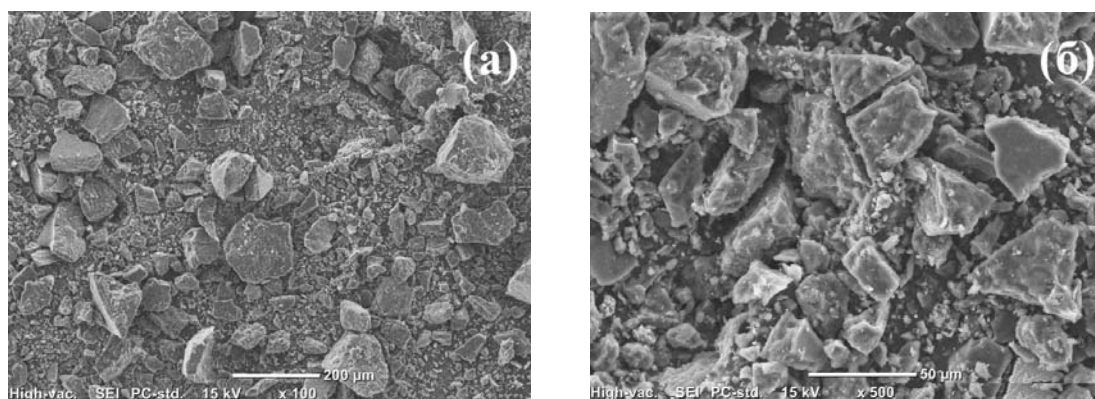


Рис. 3. Электронные микрофотографии нерастворимых в хлороформе **ТПТ**

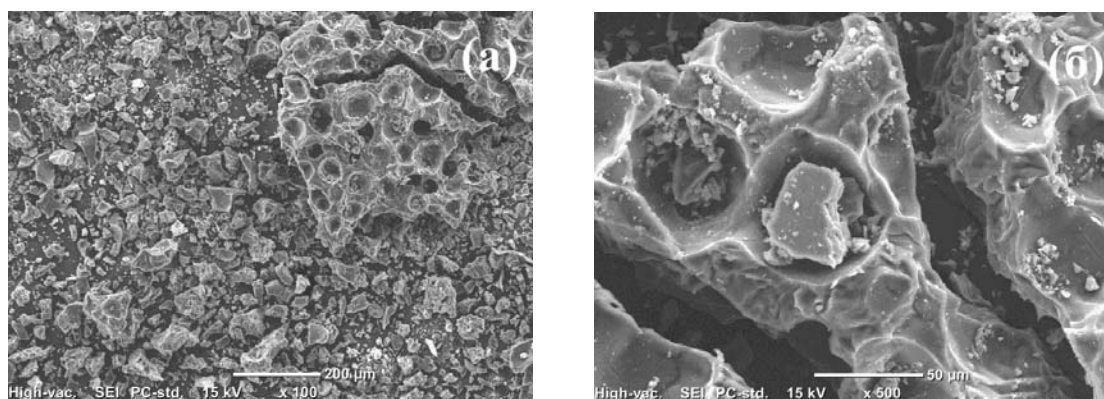


Рис. 4. Электронные микрофотографии нерастворимых в хлороформе **ТПТСКВ**

Литература

1. Ortiz-Moreno H. et al. Heavy oil upgrading at moderate pressure using dispersed catalysts: Effects of temperature, pressure and catalytic precursor // *Fuel*.— 2012.— Т.100.— С.186-192.
2. Speight J. G. New approaches to hydroprocessing // *Catalysis Today*.— 2004.— Т.98, №1-2.— С.55-60.
3. Zhang S. et al. A review of slurry-phase hydrocracking heavy oil technology // *Energy & Fuels*.— 2007.— Т.21, №6.— С.3057-3062.
4. Castaneda L. C., Munoz J. A. D., Ancheyta J. Current situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils // *Catalysis Today*.— 2014.— Т.220.— С.248-273.
5. Savage P. E. A perspective on catalysis in sub-and supercritical water // *The Journal of Supercritical Fluids*.— 2009.— Т.47, №3.— С.407-414.
6. Timko M. T., Ghoniem A. F., Green W. H. Upgrading and desulfurization of heavy oils by supercritical water // *The Journal of Supercritical Fluids*.— 2015.— Т.96.— С.114-123.
7. Kruse A., Dinjus E. Hot compressed water as reaction medium and reactant: properties and synthesis reactions // *The Journal of supercritical fluids*.— 2007.— Т.39, №3.— С.362-380.
8. Akiya N., Savage P. E. Roles of water for chemical reactions in high-temperature water // *Chemical reviews*.— 2002.— Т.102, №8.— С.2725-2750.
9. Fedyeva O. N., Shatrova A. V., Vostrikov A. A. Effect of temperature on bitumen conversion in a supercritical water flow // *The Journal of Supercritical Fluids*.— 2014.— Т.95.— С.437-443.

References

1. Ortiz-Moreno H. et al. [Heavy oil upgrading at moderate pressure using dispersed catalysts: Effects of temperature, pressure and catalytic precursor]. *Fuel*, 2012, vol.100, pp.186-192.
2. Speight J. G. [New approaches to hydroprocessing]. *Catalysis Today*, 2004, vol.98, no.1-2, pp.55-60.
3. Zhang S. et al. [A review of slurry-phase hydrocracking heavy oil technology]. *Energy & Fuels*, 2007, vol.21, no.6, pp.3057-3062.
4. Castaneda L. C., Munoz J. A. D., Ancheyta J. [Current situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils]. *Catalysis Today*, 2014, vol.220, pp.248-273.
5. Savage P. E. [A perspective on catalysis in sub-and supercritical water]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2009, vol.47, no.3, pp.407-414.
6. Timko M. T., Ghoniem A. F., Green W. H. [Upgrading and desulfurization of heavy oils by supercritical water]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2015, vol.96, pp.114-123.
7. Kruse A., Dinjus E. [Hot compressed water as reaction medium and reactant: properties and synthesis reactions]. *The Journal of supercritical fluids*, 2007, vol.39, no.3, pp.362-380.
8. Akiya N., Savage P. E. [Roles of water for chemical reactions in high-temperature water]. *Chemical reviews*, 2002, vol.102, no.8, pp. 725-2750.
9. Fedyeva O. N., Shatrova A. V., Vostrikov A. A. [Effect of temperature on bitumen conversion in a supercritical water flow]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2014, vol.95, pp.437-443.

10. Caniaz R. O. et al. Refinery bitumen and domestic unconventional heavy oil upgrading in supercritical water // *The Journal of Supercritical Fluids*.— 2019.— V.152.— P.104569.
11. Корзун Н.В., Магарил Р.З. Термические процессы переработки нефти.— М.: КДУ, 2008.— 96 с.
12. Kopytov M. A., Golovko A. K. Changes in structural-group characteristics of resins and asphaltenes of heavy oils in the primary distillation process // *Petroleum Chemistry*.— 2017.— V.57, №1.— Pp.39-47.
13. Kopytov M. A. et al. Thermal transformations of high-molecular-mass-components of heavy petroleum residues // *Petroleum chemistry*.— 2013.— V.53, №1.— Pp.14-19.
14. Guo S. et al. Corrosion characteristics and mechanisms of typical Ni-based corrosion-resistant alloys in sub-and supercritical water // *The Journal of Supercritical Fluids*.— 2020.— P.105138.
15. Sato T. et al. Effect of water density and air pressure on partial oxidation of bitumen in supercritical water // *Fuel*.— 2012.— V.95.— Pp.347-351.
16. Li N. et al. Reactivity and structural changes of asphaltene during the supercritical water upgrading process // *Fuel*.— 2020.— V.278.— P.118331.
17. Hosseinpour M., Fatemi S., Ahmadi S. J. Catalytic cracking of petroleum vacuum residue in supercritical water media: Impact of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in the form of free nanoparticles and silica-supported granules // *Fuel*.— 2015.— V.159.— Pp.538-549.
18. Hosseinpour M., Ahmadi S. J., Fatemi S. Deuterium tracing study of unsaturated aliphatics hydrogenation by supercritical water in upgrading heavy oil. Part I: Non-catalytic cracking // *The Journal of Supercritical Fluids*.— 2016.— V.107.— Pp.278-285.
19. Антипенко В. Р., Гринько А. А. Параметры макроструктуры нерастворимых продуктов термолитиза смол и асфальтенов Усинской нефти // *Известия Томского политехнического университета*.— 2021.— Т.332, №4.— С.123-131.
20. AlHumaidan F. S. et al. Changes in asphaltene structure during thermal cracking of residual oils: XRD study // *Fuel*.— 2015.— V.150.— С.558-564.
21. Siddiqui M. N., Ali M. F., Shirokoff J. Use of X-ray diffraction in assessing the aging pattern of asphalt fractions // *Fuel*.— 2002.— V.81, №1.— Pp.51-58.
22. Kayukova G.P., Kiyamova A.M., Romanov G.V. Hydrothermal transformations of asphaltenes // *Petroleum Chemistry*.— 2012.— V.52, №1.— Pp.5-14.
23. Антипенко В. Р., Федяева О. Н., Востриков А. А. Параметры макроструктуры наноагрегатов асфальтенов природного асфальтита и продуктов его конверсии в сверхкритической воде // *Нефтехимия*.— 2021.— Т.61, №4.— С.547-554.
24. Xiong Z. et al. Pyrolysis of the aromatic-poor and aromatic-rich fractions of bio-oil: Characterization of coke structure and elucidation of coke formation mechanism // *Applied Energy*.— 2019.— V.239.— Pp.981-990.
10. Caniaz R. O. et al. [Refinery bitumen and domestic unconventional heavy oil upgrading in supercritical water]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2019, vol.152, pp.104569.
11. Korzun N.V., Magaril R.Z. *Termicheskie processy pererabotki nefti* [Thermal processes of oil refining]. Moscow, KDU Publ., 2008, 96 p.
12. Kopytov M. A., Golovko A. K. [Changes in structural-group characteristics of resins and asphaltenes of heavy oils in the primary distillation process]. *Petroleum Chemistry*, 2017, vol.57, no.1, pp.39-47.
13. Kopytov M. A. et al. [Thermal transformations of high-molecular-mass-components of heavy petroleum residues]. *Petroleum chemistry*, 2013, vol.53, no.1, pp.14-19.
14. Guo S. et al. [Corrosion characteristics and mechanisms of typical Ni-based corrosion-resistant alloys in sub-and supercritical water]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2020, pp.105138.
15. Sato T. et al. [Effect of water density and air pressure on partial oxidation of bitumen in supercritical water]. *Fuel*, 2012, vol.95, pp.347-351.
16. Li N. et al. [Reactivity and structural changes of asphaltene during the supercritical water upgrading process]. *Fuel*, 2020, vol.278, pp.118331.
17. Hosseinpour M., Fatemi S., Ahmadi S. J. [Catalytic cracking of petroleum vacuum residue in supercritical water media: Impact of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in the form of free nanoparticles and silica-supported granules]. *Fuel*, 2015, vol.159, pp.538-549.
18. Hosseinpour M., Ahmadi S. J., Fatemi S. [Deuterium tracing study of unsaturated aliphatics hydrogenation by supercritical water in upgrading heavy oil. Part I: Non-catalytic cracking]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2016, vol.107, pp.278-285.
19. Antipenko V.R., Grinko A.A. *Parametry makrostruktury nerastvorimyykh produktov termoliza smol i asfal'tenov Usinskoy nefti* [Parameters of the macrostructure of insoluble products of thermolysis of resins and asphaltenes of Usinsk oil]. *Izvestiya Tomskogo Politehnicheskogo Universiteta* [Bulletin of the Tomsk Polytechnic University], 2021, vol.332, no.4, pp.123-131.
20. AlHumaidan F. S. et al. [Changes in asphaltene structure during thermal cracking of residual oils: XRD study]. *Fuel*, 2015, vol.150, pp.558-564.
21. Siddiqui M. N., Ali M. F., Shirokoff J. [Use of X-ray diffraction in assessing the aging pattern of asphalt fractions]. *Fuel*, 2002, vol.81, no.1, pp.51-58.
22. Kayukova G.P., Kiyamova A.M., Romanov G.V. [Hydrothermal transformations of asphaltenes]. *Petroleum Chemistry*, 2012, vol.52, no.1, pp.5-14.
23. Antipenko V.R., Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A. *Parametry makrostruktury nanoagregatov asfal'tenov prirodnogo asfal'tita i produktov ego konversii v sverhkriticheskoy vode* [Parameters of macrostructure of nano-aggregates of asphaltenes of natural asphaltite and products of its conversion in supercritical water]. *Neftekhimiya* [Petrochemistry], 2021, vol.61, no.4, pp.547-554.
24. Xiong Z. et al. [Pyrolysis of the aromatic-poor and aromatic-rich fractions of bio-oil: Characterization of coke structure and elucidation of coke formation mechanism]. *Applied Energy*, 2019, vol.239, pp.981-990.

И. Н. Куляшова (к.т.н., доц.), А. В. Сидельников (д.х.н., проф.),
А. Д. Бадикова (д.т.н., проф., зав. каф.), Е. Д. Жирнова (асп.),
А. А. Хусаинова (магистрант), А. Г. Мустафин (д.х.н., проф.) *

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОГО КОМПЛЕКСА С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ИМПЕДАНСОМЕТРИИ

Уфимский государственный нефтяной технический университет, кафедра физической и органической химии
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: irina-0472@yandex.ru

* Уфимский институт химии УФИЦ РАН

450054, г. Уфа, пр. Октября, 71; тел. (347)2353815

I. N. Kulyashova, A. V. Sidelnikov, A. D. Badikova,
E. D. Zhirnova, A. A. Khusainova, A. G. Mustafin*

OBTAINING OF POLYELECTROLYTE COMPLEX USING THE IMPEDANCE METHOD

Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; e-mail: irina-0472@yandex.ru

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

71, Prospekt Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia, ph. (347) 2353815

Целью работы было получение устойчивого полиэлектrolитного комплекса путем подбора мольных соотношений анионных и катионных составляющих с использованием зависимости импеданса электрохимической ячейки от частоты переменного тока. В качестве исходных компонентов полиэлектrolитного комплекса исследовались природные полимеры: анионный (лигносульфонат натрия) и катионный (крахмал). Мольные соотношения исходных компонентов составляли 1:1. Исследована возможность применения полученного комплекса в качестве реагента для регулирования параметров буровой промывочной жидкости при температурах до 160 °С. Введение в глинистый раствор 1% комплекса эффективно снижает значения условной вязкости до 36 с относительно глинистого раствора (60 с) и показателя фильтрации до 12 см³/30 мин относительно глинистого раствора (22 см³/30 мин).

Ключевые слова: анионный полиэлектrolит; буровой глинистый раствор; катионный крахмал; катионный полиэлектrolит; комплексный реагент; лигносульфонат натрия; метод импедансометрии; полиэлектrolитный комплекс; природный полимер; показатель фильтрации; реологические свойства; условная вязкость.

The aim of this work was to obtain a stable polyelectrolyte complex by selecting the molar ratios of anionic and cationic components, which consists in measuring the dependence of the impedance of an electrochemical cell on the frequency of an alternating current. Natural polymers were studied as the initial components of the polyelectrolyte complex: anionic – sodium lignosulfonate and cationic starch. The molar ratios of the initial components for the creation of the polyelectrolyte complex were 1: 1. The possibility of using the obtained polyelectrolyte complex as a reagent for regulating the parameters of drilling fluid at temperatures up to 160 °C was investigated. The introduction of a 1% sample of the complex into the clay solution effectively reduces the values of the conditional viscosity – 36 s relative to the clay solution (60 s) and the filtration rate – 12 cm³/30 min relative to the clay solution (22 cm³/30 min).

Key words: anionic polyelectrolyte; cationic polyelectrolyte; cationic starch; complex reagent; conditional viscosity; drilling mud; impedance measurement method; filtration rate; natural polymer; polyelectrolyte complex; rheological properties; sodium lignosulfonate.

Работа выполнена по теме госзадания №АААА-А19-119020890014-7.

The work was carried out on the subject of state assignment No.АААА-А19-119020890014-7.

Дата поступления 16.09.21

В настоящее время интерес специалистов, работающих в области производства реагентов для нефтегазодобычи, привлекают полиэлектролитные комплексы на основе полимеров природного происхождения катионного и анионного типов. Уникальность химической структуры и функциональное разнообразие в сочетании с биоразлагаемостью, экологической безопасностью и неограниченно воспроизводимой сырьевой базой, а также технологической простотой и возможностью варьирования условий их получения открывают широкие возможности для их практического применения ¹.

Полиэлектролитные комплексы (ПЭК) представляют собой особый класс полимерных соединений, образующихся в результате взаимодействия противоположно заряженных полиэлектролитов за счет кооперативного электростатического связывания поликатионов с полианионами ².

В качестве катионной основы таких комплексов зачастую используют полисахариды — крахмалы и их производные, которые благодаря наличию реакционно-активных гидроксильных групп способны легко вступать в химические реакции, что позволяет регулировать физико-химические свойства получаемых реагентов.

Крахмал используется в буровых растворах и является экономичным средством снижения фильтрации высокощелочных растворов и растворов, насыщенных солями, при неглубоком бурении. С увеличением глубины бурения, при температурах выше 90 °С крахмал быстро разрушается, теряя свою эффективность ³.

Для использования в буровых системах и растворах для закачивания скважин предложено большое число модификаций и производных крахмала.

Перспективным направлением модифицирования крахмалов в настоящее время является процесс катионирования.

Реакция катионирования крахмала заключается во введении катионных, преимущественно аминных, групп в макромолекулу крахмала (рис. 1). Катионированный крахмал имеет положительный заряд макромолекулы, что обеспечивает его электростатическое взаимодействие и удержание при контакте с анионными группами лигносульфоната натрия ⁴.

Лигносальфонат натрия — побочный продукт химической делигнификации древесины на целлюлозно-бумажных комбинатах — является наиболее распространенным по объему применения из большого ассортимента различных полианионных природных полимеров ⁵.

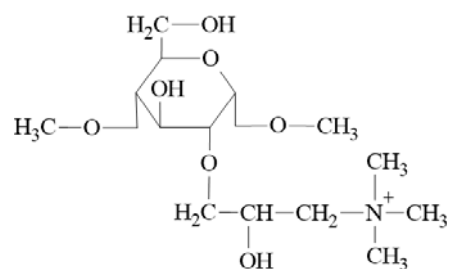


Рис. 1. Структурное звено катионного крахмала

Лигносальфонаты натрия представляют собой высокомолекулярный анионноактивный полимер сложного строения, содержащий различные функциональные группы: метоксильные, гидроксильные, фенольные, карбонильные, карбоксильные и ионизированные сульфогруппы, придающие молекуле отрицательный заряд, уравновешенный положительно заряженными катионами натрия (рис. 2) ⁶.

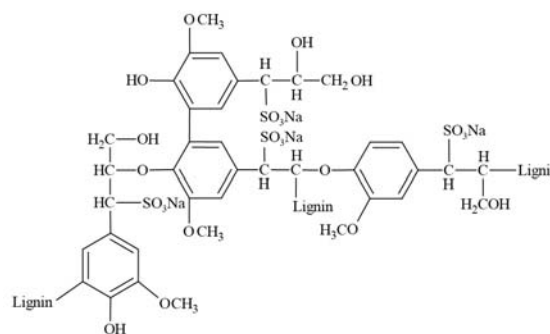


Рис. 2. Схематическое изображение основных строительных блоков молекулы лигносульфоната натрия

Лигносальфонатные реагенты используются при разбуривании глинистых отложений, гипсов, ангидритов и карбонатных пород. Главной функцией лигносульфонатных реагентов является понижение вязкости бурового глинистого раствора, основанное на сочетании стабилизирующего и ингибирующего эффектов. Реагенты на основе лигносульфонатов натрия проявляют термостойкость в диапазоне температур до 160 °С, однако характеризуются слабыми фильтрационными свойствами.

Таким образом, высокая реакционная способность лигносульфоната натрия определяет способность его к проведению модификаций, основанных на введении в состав молекулы дополнительных функциональных групп катионного крахмала, что позволит получить реагент комплексного действия для регулирования параметров буровой промывочной жидкости комплексного действия в условиях высоких температур ^{7,8}.

Простейший способ получения ПЭК — смешение водных растворов полианионного и

поликатионного компонентов. Однако для исходных составляющих комплекса, не отличающихся постоянством молекулярной массы и основных функциональных групп, необходимо применение способов, обеспечивающих подбор рабочих условий процесса для многокомпонентного неоднородного состава исходных реагентов. Неоднородность состава исходных реагентов, а именно лигносульфонатов натрия, зависит от перерабатываемого сырья и условий процесса переработки целлюлозы^{9,10}.

Трудность использования реагентов сложного состава для получения полиэлектrolитных комплексов связана с их химической неоднородностью и диктует необходимость использования методов и подходов, которые позволили бы рассматривать подобные системы без отделения углеводородной матрицы от примесных компонентов при подборе технологических параметров⁵.

Известно, что метод импедансометрии, вследствие высокой скорости регистрации импеданса ячейки^{11,12}, измерения величины (частоты) переменного тока и потенциала электрода, открывает возможность регистрации отклика практически в любой системе, в том числе и сложного многокомпонентного состава.

В связи с этим, целью данной работы явилось получение устойчивого полиэлектrolитного комплекса путем подбора мольных соотношений исходных реагентов (анионных и катионных природных полимеров сложного состава) с применением метода импедансометрии в потенциометрическом режиме титрования.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны: лигносульфонат натрия СТО 8418-022-2010 (производитель ОАО «Сясьский ЦБК») и катионный крахмал ГОСТ Р 56095-2014 (производитель ООО «Биполь»).

В качестве стандартных государственных образцов (ГСО) использованы поверхностно-активные вещества с известной молекулярной массой: анионного типа (АПАВ) – додецилсульфат натрия и катионного типа (КПАВ) – N-цетилпиридиний хлористый (рис. 3).



Рис. 3. Структурные формулы ГСО

Перечень исследуемых веществ и концентрации их водных растворов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Концентрация анализируемых растворов (аналитов)

№ п/п	Аналит	C, моль/л
1	АПАВ – Лигносульфонат натрия	10^{-3}
2	КПАВ – Катионный крахмал	10^{-4}
3	АПАВ – Додецилсульфат натрия	10^{-1}
4	КПАВ – N-Цетилпиридиний хлористый 1-водный	10^{-1}

Выбор объемов и концентраций исследуемых веществ обусловлен интенсивностью аналитического сигнала.

Эксперимент по получению полиэлектrolитного комплекса на основе АПАВ и КПАВ методом импедансометрии осуществлялся на лабораторной установке, включающей электрохимический комплекс «Элинс» марки Р-40Х (рис. 4).

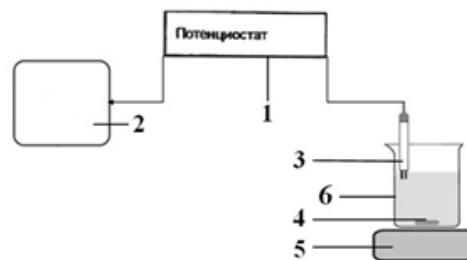


Рис. 4. Схема лабораторной установки: 1 – потенциостат/импедансометр Р-40Х; 2 – компьютер; 3 – комбинированный электрод; 4 – магнитный якорь; 5 – мешалка магнитная ММ-02; 6 – ячейка

При проведении исследований на потенциостате **1** устанавливали рабочие режимы проведения метода импедансометрии: диапазон частот переменного тока от 25 до 50 КГц с амплитудой 100 мВ при нулевом потенциале индикаторного электрода¹³. В ячейку **6** порционно приливали растворы исследуемых веществ при постоянном перемешивании на магнитной мешалке **5** с использованием магнитного якоря **4**. При введении очередной порции титранта – катионного ПАВ в раствор анионного ПАВ происходящие изменения потенциала в растворе и на поверхности электрода **6** фиксировали потенциостатом/импедансометром **1**.

Для обработки многомерных данных эксперимента использовали компьютер **2**, с помощью которого осуществлялось построение градуировочных зависимостей для исследуемых аналитов, включая стандартные образцы с сохранением их в базе данных.

Полученные спектры потенциометрического титрования КПАВ–АПАВ преобразовывали в массив данных с помощью программного средства *MS Excel* и выражали в виде графиков счетов. Для хемометрической обработки массива результатов потенциометрического титрования использовали метод главных компонент, реализованный в специализированном программном обеспечении фирмы САМО «The Unscrambler». Точку эквивалентности определяли по точке перегиба кривой титрования на графике счетов ¹³.

На начальном этапе получения полиэлектролитного комплекса с применением метода импедансометрии осуществляли апробацию ранее выбранных режимов работы потенциостата/импедансометра Р-40Х (частота переменного тока 25–50 КГц с амплитудой 100 мВ при нулевом потенциале индикаторного электрода) ¹³ используя в качестве стандартных государственных образцов (ГСО): анионный ПАВ (АПАВ) – додецилсульфат натрия и катионный ПАВ (КПАВ) – N-цетилпиридиний хлористый 1-водный.

При потенциометрическом титровании к постоянному объему АПАВ (2 мл) порционно добавляли титрант КПАВ. В момент достижения объема титранта КПАВ, равного 2 мл, зафиксировано резкое изменение кривой титрования, связанное с концентрационным изменением состава раствора.

Оценка способности полученного полиэлектролитного комплекса регулировать реологические свойства и показатель фильтрации глинистого бурового раствора, а также проявлять устойчивость в условиях высоких температур проведена согласно РД 39-00147001-773-2004 «Методика контроля параметров буровых растворов» ¹⁴.

Результаты и их обсуждение

Полученные результаты потенциометрического титрования додецилсульфата натрия 1-водным N-цетилпиридинийхлоридом преобразовывали в массив данных с помощью программного средства *MS Excel* с последующим построением графика счетов (рис. 5).

На графике счетов наблюдается точка перегиба, соответствующая точке эквивалентности, достигаемой при добавлении титранта КПАВ в объеме 2 мл к 2 мл раствора АПАВ.

Следовательно, образование полиэлектролитного комплекса достигается при стехиометрическом соотношении «АПАВ:КПАВ», равном 1:1, так как в каждой из молекул додецилсуль-

фата натрия и хлористого N-цетилпиридиния содержится по одной функциональной группе.

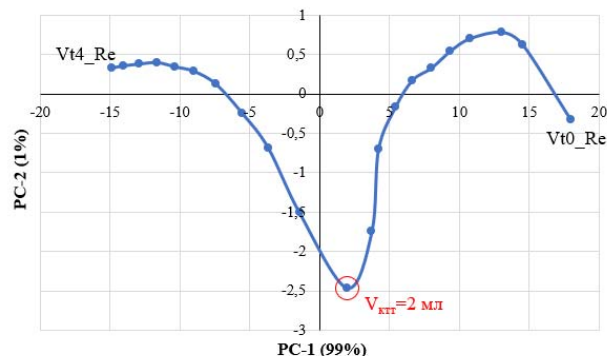


Рис. 5. График счетов титрования додецилсульфата натрия N-Цетилпиридинийхлоридом 1-водным

Апробировав выбранные режимы работы потенциостата/импедансометра Р-40Х с применением в качестве ГСО анионного ПАВ (додецилсульфат натрия) и катионного ПАВ (N-цетилпиридиний хлористый), мы показали возможность получения полиэлектролитного комплекса.

Далее на основании полученных экспериментальных данных апробировали возможность получения устойчивых полиэлектролитных комплексов на основе продуктов сложного многокомпонентного состава: лигносульфоната натрия и катионного крахмала.

Данные проведенных исследований представлены в виде графика на рис. 6.

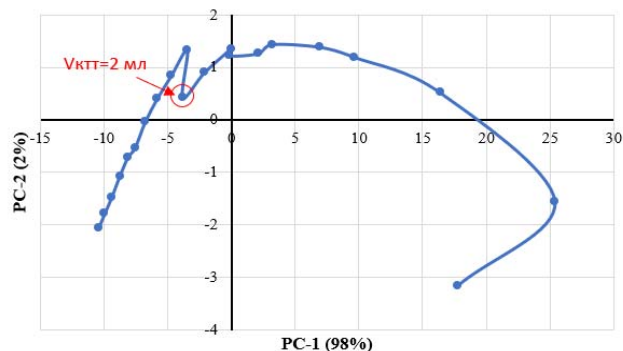


Рис. 6. График счетов титрования лигносульфоната натрия катионным крахмалом

Согласно полученным данным, представленным на рис. 6, перегиб кривой на графике счетов и отчетливая точка эквивалентности достигается при титровании 2 мл раствора лигносульфоната натрия и 2 мл раствора катионного крахмала, что подтверждает возможность образования устойчивого полиэлектролитного комплекса в исследуемом концентрационном диапазоне.

Параметры исследуемых реагентов

№	Состав раствора	УВ, с	$\eta_{пл}$, мПа·с	θ , Н/м ²	СНС, дин/см ²		ПФ, см ³ /30 мин
					1 мин	10 мин	
1	Исх.глин. р-р	60	1	287	221	211	22
2	№1+ 1% ЛС-Na	38	9	222	127	211	19
3	№1 + 1% катионный крахмал	55	6	267	188	191	10
4	№1 + 1% ПЭК	36	2	222	168	178	12

Примечание: УВ – условная вязкость; $\eta_{пл}$ – пластическая вязкость; θ – предельное динамическое напряжение сдвига; СНС – статическое напряжение сдвига; ПФ – показатель фильтрации

Смешение катионных и анионных компонентов обусловлено проведением химической реакции, протекающей до точки эквивалентности. После достижения точки эквивалентности избыток катионного ПАВ изменяет направление кривой титрования с образованием перегиба на графике счетов. Создание полиэлектролитного комплекса из катионного крахмала и лигносульфоната достигается при равенстве объемов этих веществ.

Для проведения испытаний, учитывая физико-химические характеристики исходных реагентов и стехиометрические соотношения молекулярных масс компонентов полиэлектролитного комплекса, вычислили необходимые массы навески реагентов (табл. 2).

Таблица 2

Масса навески реагента

№ п/п	Анализируемый реагент	Масса, г
1	АПАН – Лигносульфонат натрия (ЛС-Na)	3.00
2	КПАВ – Крахмал катионный	8.00
Полиэлектролитный комплекс		
3	АПАН – Лигносульфонат натрия (ЛС-Na)	1.56
4	КПАВ – Крахмал катионный	1.44

В ходе испытаний навеску реагента в количестве 1% от объема глины вводили в рабочий глинистый раствор, перемешивали в течение 10 мин и выдерживали в ячейке старения «БОМБА А-Б-05» при температуре 150 °С в течение 3 ч с последующим определением реологических по-

казателей и показателя фильтрации. Результаты эксперимента представлены в табл. 3.

Исходный глинистый раствор приготовлен из Серпуховского глинопорошка марки ПБМВ.

Введение в глинистый раствор 1% навески ПЭК характеризуется снижением значения условной вязкости до 36 с относительно глинистого раствора (60 с) и исходных компонентов: катионного крахмала (55 с) и лигносульфоната натрия (38 с); снижением статического напряжения сдвига до 168/178 дин/см² относительно глинистого раствора (221/211 дин/см²) и катионного крахмала (188/191 дин/см²). Показатель фильтрации ПЭК характеризуется низким значением – 12 см³/30 мин относительно глинистого раствора (22 см³/30 мин) и лигносульфоната натрия (19 см³/30 мин).

Таким образом, на основании результатов исследования получен полиэлектролитный комплекс путем подбора объемных соотношений анионных и катионных природных полимеров с использованием метода импедансометрии в потенциометрическом режиме титрования. Исследована возможность применения полученного ПЭК на основе катионного крахмала и лигносульфоната натрия в качестве реагента для регулирования параметров буровой промывочной жидкости.

Литература

1. Шилова С.В., Зинурова О.А., Третьякова А.Я., Баранов В.П. Полимер-коллоидные комплексы хитозана с додецилсульфатом натрия в водно-спиртовых средах // ЖПХ. – 2014. – Т.87, №3. – С.350-359.
2. Шилова, С.В., Безруков А.Н., Третьякова А.Я., Барabanov В.П. Ассоциация додецилсульфата натрия с катионным полиэлектролитом в водно-этанольных средах // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2014. – Т.57, №6. – С.38-43.
3. Нифантьев Н.Э., Фахреева А.В., Ишмуратов Ф.Г., Волошин А.И., Рабаев Р.У., Бахтизин Р.Н., Докичев В.А. Природные полисахариды –

References

1. Shilova S.V., Zinurova O.A., Tret'yakova A.Ya., Barabanov V.P. [Polymer colloid complexes of chitosan with sodium dodecyl sulfate in water-alcohol media]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, vol.87, no.3, pp.315-323..
2. Shilova, S.V., Bezrukov A.N., Tret'yakova A.Ya., Barabanov V.P. *Assotsiatsiya dodecilsulfata natriya s kationnym polielektrolitom v vodno-etanolnykh sredakh* [Association of sodium dodecyl sulfate with cationic polyelectrolyte in aqueous ethanol media]. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Proceedings of universities. Chemistry and chemical technology], 2014, vol.57, no.6, pp.38-43.

- «зеленые» высокоэффективные нефтепромысловые реагенты / Получение, строение и применение продуктов нефтехимии и органического синтеза.— Уфа: Изд-во УГНТУ, 2017.— С.65-83.
4. Муллина Э.Р., Чупрова Л.В. Модифицированные формы крахмала, используемые для улучшения эксплуатационных свойств целлюлозных композиционных материалов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований.— 2016.— №11(ч.1).— С.18-20.
 5. Тептерева Г.А., Кудашева Ф.Х., Бадикова А.Д., Куляшова И.Н., Константинов К.Н. Влияние танидности лигносульфоната на показатель разжижения бурового реагента // Известия вузов. Химия и химическая технология.— 2009.— Т.52, №4.— С.69-70.
 6. Федина Р.А., Бадикова А.Д., Мустафин А.Г., Удалова Е.А., Куляшова И.Н., Дубовцев Д.А. Исследование молекулярно-массового распределения в лигносульфонатных буровых реагентах методами ВЭЖХ // Баш. хим. ж.— 2019.— Т.26, №1.— С.62-69.
 7. Badikova A.D., Kulyashova I.N., Kudasheva F.K., Tsadkin M.A., Yalalova R.A., Mortikov E.S. Modification of neutral sulfite liquors with production of lignosulfonate drilling reagents // Chemistry and Technology of Fuels and Oils.— 2017.— V.52, №6.— Pp.656-662.
 8. Бадикова А.Д., Куляшова И.Н., Кудашева И.Н., Цадкин М.А., Ялалова Р.А., Мортиков Е.С. Модифицирование нейтрально-сульфитных щелоков с получением лигносульфонатных буровых реагентов // Химия и технология топлив и масел.— 2016.— №6(598).— С.21-24.
 9. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения.— М.: Academia, 2005.— 367 с.
 10. Даминев Р.Р., Асфандияров Р.Н., Фаткуллин Р.Н., Асфандиярова Л.Р., Юнусова Г.В. Синтетические полиэлектролиты отечественного производства — области применения, перспективы использования // Нефтегазовое дело.— 2015.— №6.— С.431-442.
 11. Буянова Е.С., Емельянова Ю.В. Импедантная спектроскопия электролитических материалов.— Екатеринбург: УрГУ им. Горького, 2008.— 70 с.
 12. Емельянова Ю.В., Михайловская З.А., Морозова М.В., Буянова Е.С. Импедансная спектроскопия: теория и применение.— Екатеринбург: УрГУ им. Горького, 2017.— 156 с.
 13. Сидельников А.В., Дубровский Д.И., Майстренко В.Н., Кудашева Ф.Х., Максюткина Э.И., Тихонова А.А. Импедансметрическое определение катионных поверхностно-активных веществ методом титрования // Вестник Башкирского университета.— 2017.— №2.— С.373-378.
 14. Патент №2375404 РФ. Способ получения бурового реагента / Кудашева Ф.Х., Бадикова А.Д., Тептерева Г.А., Куляшова И.Н., Гибаев Р.Н., Бикбулатов Р.Х., Небит А.Н., Юлбарисов И.М. // Опубл.10.12.2009.
 3. Nifantev N.E., Fakhreeva A.V., Ishmuratov F.G., Voloshin A.I., Rabaev R.U., Bakhtizin R.N., Dokichev V.A. *Prirodnyye polisakharidy — «zelenyye» vysokoeffektivnyye neftepromyslovyye reagenty* [Natural polysaccharides — «green» highly efficient oilfield reagents]. *Polucheniye, stroeniye i primeneniye produktov neftekhimii i organicheskogo sinteza* [Obtaining, structure and use of petrochemical and organic synthesis products]. Ufa, USPTU Publ., 2017, pp.65-83.
 4. Mullina E.R., Chuprova L.V. *Modifitsirovannyye formy krakhmala, ispolzuemye dlya uluchsheniya ekspluatatsionnykh svoystv tsellyuloznykh kompozitsionnykh materialov* [Modified forms of starch used to improve the performance of cellulosic composites]. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamentalnykh issledovaniy* [International Journal of Applied and Basic Research], 2018, no. 11(1), pp.18-20.
 5. Teptereva G.A., Kudasheva F.Kh., Badikova A.D., Kulyashova I.N., Konstantinov K.N. Vliyaniye tannidnosti lignosulfonata na pokazatel razzhizheniya burovogo reagenta. [Influence of the tannin content of lignosulfonate on the dilution rate of the drilling reagent]. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Proceedings of universities. Chemistry and chemical technology], 2009, no.4, pp.69-70.
 6. Fedina R.A., Badikova A.D., Mustafin A.G., Udalova E.A., Kulyashova I.N., Dubovtsev D.A. *Issledovanie molekulyarno-massovogo raspredeleniya v lignosulfonatnykh burovyykh reagentakh metodami VEZhKh* [Investigation of molecular weight distribution in lignosulfonate drilling reagents by HPLC]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2019, vol.26, no.1, pp.62-69.
 7. Badikova A.D., Kulyashova I.N., Kudasheva F.K., Tsadkin M.A., Yalalova R.A., Mortikov E.S. [Modification of neutral sulfite liquors with production of lignosulfonate drilling reagents]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2017, vol.52, no.6, pp.656-662.
 8. Badikova A.D., Kulyashova I.N., Kudasheva I.N., Tsadkin M.A., Mortikov E.S., Yalalova R.A. *Modifitsirovaniye neutralno-sulfitnykh shchelokov s polucheniem lignosulfonatnykh burovyykh reagentov* [Modification of neutral sulfite liquors to obtain lignosulfonate drilling reagents]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and Technology of Fuels and Oils], 2016, no.6(598), pp.21-24.
 9. Semchikov Yu.D. *Vysokomolekulyarnyye soedineniya* [High molecular weight compounds] Moscow, Academia Publ., 2005, 367 p.
 10. Daminev R.R., Asfandiyarov R.N., Fatkullin R.N., Asfandiyarova L.R., Yunusova G.V. *Sinteticheskie polielektrolity otechestvennogo proizvodstva — oblasti primeneniya, perspektivy ispol'zovaniya* [Synthetic polyelectrolytes of domestic production — fields of application, prospects of use]. *Neftegazovoe delo* [Oil and gas business], 2015, no.6, pp.431-442.
 11. Buyanova E.S., Emel'yanova Yu.V. *Impedansnaya spektroskopiya elektroliticheskikh materialov* [Impedance Spectroscopy of Electrolytic Materials]. Ekaterinburg, UrFU Publ., 2008, 70 p.

12. Emel'yanova Yu.V., Mikhaylovskaya Z.A., Morozova M.V., Buyanova E.S. *Impedansnaya spektroskopiya: teoriya i primeneniye* [Impedance spectroscopy: theory and application]. Ekaterinburg, UrFU Publ., 2017, 156 p.
13. Sidel'nikov A.V., Dubrovskiy D.I., Maystrenko V.N., Kudasheva F.Kh., Maksyutova E.I., Tikhonova A.A. *Impedansmetricheskoe opredeleniye kationnykh poverkhnostno-aktivnykh veshchestv metodom titrovaniya* [Impedance determination of cationic surfactants by titration]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of the Bashkir University], 2017, no.2, pp.373-378.
14. Kudasheva F.Kh., Badikova A.D., Teptereva G.A., Kulyashova I.N. Gimaev R.N., Bikbulatov R.Kh., Nebit A.N., Yulbarisov I.M. *Sposob polucheniya burovogo reagenta* [Method for producing drilling reagent]. Patent RF no.2375404, 2009.

Е. В. Комарова (ст.преп.), Т. Р. Просочкина (д.х.н., проф., зав. каф.)

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ОЧИСТКИ ВОДНОГО КОНДЕНСАТА ОТ СТИРОЛА

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра нефтехимии и химической технологии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел (347)2429579; e-mail: ket87v@mail.ru

E. V. Komarova, T. R. Prosochkina

PROSPECTIVE DIRECTIONS OF PURIFICATION OF WATER CONDENSATE FROM STYRENE

Ufa State Petroleum Technological University
1, KosmonavtovStr, 450064, Ufa, Russia; ph. (347)2429579; e-mail: ket87v@mail.ru

Выполнено сопоставление условий и результатов традиционного процесса очистки водного конденсата при производстве стирола методом ректификации с водяным паром и возможных альтернативных способов осуществления этого процесса — аэрации, адсорбции и экстракции. Разработаны принципиальные технологические схемы реализации этих процессов на установке производства стирола методом дегидрирования этилбензола с водяным паром, выявлены их преимущества и недостатки.

Ключевые слова: адсорбция; аэрация; бензол; полимеризация; полистирол; полимерные отложения; ректификация; стирол; толуол; экстракция.

В настоящее время мировой рынок пластических масс и синтетических каучуков характеризуется значительным ростом и расширением ассортимента, что обуславливает увеличение потребности в стироле как мономере в нефтехимической цепочке получения конечной продукции. Темпы увеличения мирового потребления стирола превышают среднегодовой прирост производственных мощностей, достигая максимума в странах АТР — Китае, Индии и на Ближнем Востоке. В РФ потребность в стироле долгое время обуславливалась только спросом на полистирольную продукцию, однако, в последние годы в связи с введением новых производств бутил-стирольных каучуков, наблюдается изменение в структуре потребления стирола. Кроме того, на российском рынке фиксируется дефицит всех видов полистирола. Рост спроса на внутреннем рынке в период 2017–2020 гг. привел к среднего-

The conditions and results of the traditional process of purification of water condensate in the production of styrene by rectification with water vapor and possible alternative methods of this process — aeration, adsorption and extraction - are compared. The basic technological schemes for the implementation of these processes at the styrene production plant by dehydrogenation of ethylbenzene with water vapor have been developed, and their advantages and disadvantages have been identified.

Key words: adsorption; aeration; benzene; extraction; polymer deposits; polymerization; polystyrene; rectification; styrene; toluene.

довому приросту производства полимеров стирола в первичных формах на 1.5%. В течение 2020 г. произведено 580703 т полимеров стирола в первичных формах, что на 5.9% превышает результаты 2019 г., а в мае 2021 г. производство выросло на 2.6% к уровню мая прошлого года и составило 51822.5 т. Основными сегментами потребления полистирола являются строительство, производства упаковки и бытовой техники. Доля экспорта стирола в России заметно снижается, производство стирола становится более ориентированным на внутреннюю переработку^{1–5}.

Основным методом производства стирола является дегидрирование этилбензола, характеризующееся относительно невысокой капиталоемкостью, проведением процесса в одну стадию, более низким давлением и образованием меньшего числа побочных продуктов по сравнению, например, с технологией совместного производства стирола и оксида пропилена^{6–9}.

Дата поступления 04.06.21

Процесс дегидрирования чаще всего осуществляется в двух высокотемпературных адиабатических реакторах на стационарном слое железоксидного катализатора с промежуточным подогревом реакционной смеси^{10, 11}. Температура в реакторах поддерживается теплообменом смешения этилбензола с перегретым водяным паром, подаваемым одновременно с сырьем на вход реактора. Продукты реакции, содержащие значительные количества водяного пара, продукты дегидрирования и непрореагировавший этилбензол поступают на охлаждение, где конденсируются. Несконденсировавшиеся газы после отделения от жидких углеводородов и компримирования отправляются в систему газового топлива. Жидкость методом отстаивания разделяется на водный конденсат и продукты дегидрирования. Из углеводородной смеси дегидрирования, состоящей из стирола, непрореагировавшего этилбензола, побочных продуктов - бензола, толуола и других более высококипящих углеводородов, с предварительной подачей ингибитора полимеризации фракционированием выделяют стирол. Водная фаза (технологический конденсат), содержащая остаточные концентрации углеводородов, требует очистки, для дальнейшего ее

использования в качестве котловой воды для генераторов технологического пара или общезаводских котельных (рис. 1).

Благодаря использованию интегрированной реакторной системы и проведению процесса в адиабатических реакторах при минимально возможном давлении удастся снизить кратность подаваемого водяного пара к сырью со значений (2.5–3):1 до (1–1.15):1 мас.^{6, 12}. Однако, поскольку проектная мощность современной установки производства стирола может достигать 700 тыс. т в год, при конденсации продуктов дегидрирования возможно образование около 1 млн т в год водного конденсата. В связи с этим возникает необходимость тщательного удаления остаточных углеводородов, способствующая высокой нагрузке на блок очистки водного конденсата, который, в этом случае, становится «узким местом» производства стирола.

Для очистки водного конденсата от стирола и других побочных продуктов дегидрирования, находящихся как в растворенном виде (в пределах значений его растворимости), так и в виде эмульсии, наиболее часто на производстве используется метод ректификации с водяным паром ввиду его доступности и простоты

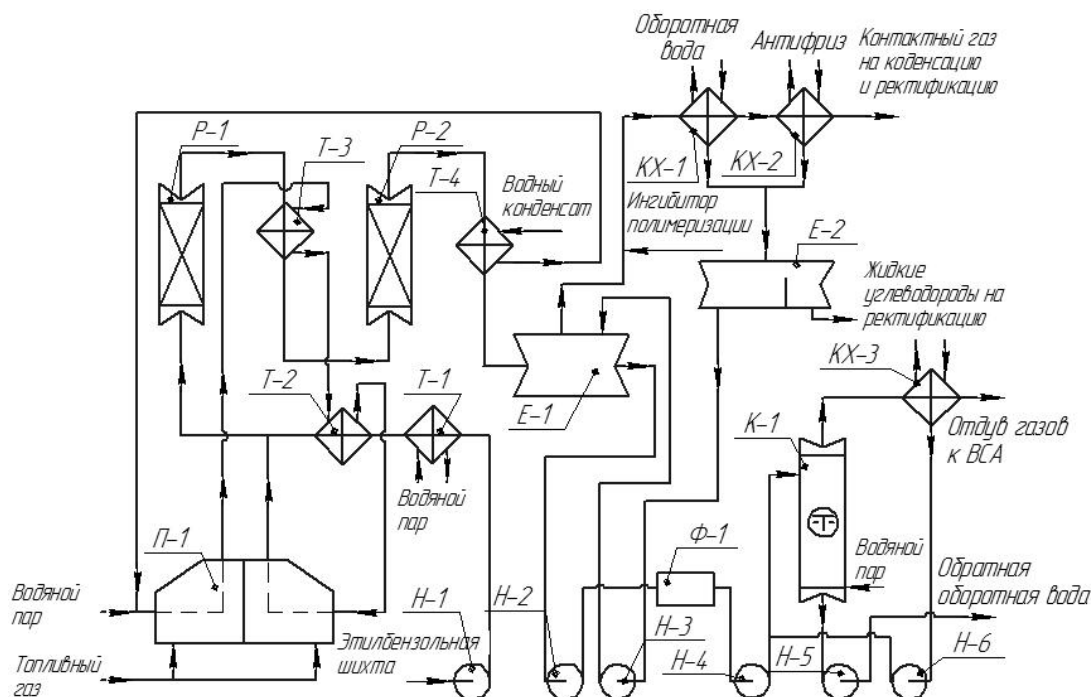


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема стадий конденсации и очистки водного конденсата производства стирола: P-1,2 – реакторы дегидрирования этилбензола; П-1 – пароперегревательная печь; Т-1 – испаритель этилбензольной шихты; Т-2 – перегреватель этилбензольной шихты; Т-3 – подогреватель реакционной смеси; Т-4 – котел-утилизатор для выработки вторичного водяного пара; Е-1 – пенный аппарат; КХ-1,2 – конденсаторы-холодильники для охлаждения контактного газа; Е-2 – емкость отстоя продуктов дегидрирования от воды; Ф-1 – фильтры для очистки от катализаторной пыли; К-1 – колонна ректификации очистки водного конденсата острым водяным паром; КХ-3 – конденсатор-холодильник; Н-1-6 – насосы

обслуживания. При средней концентрации стирола в сырье колонны, равной 67.83 мг/дм^3 , концентрация стирола в кубе в результате очистки снижается до средних значений 0.22 мг/дм^3 . Однако водный конденсат, выходящий из куба колонны, содержит частицы полистирола, образующиеся при повышенных температурах в отпарной колонне К-1 (рис.1) за счет самопроизвольной полимеризации стирола. Поэтому снижение концентрации стирола может происходить только за счет процессов полимеризации. Существенным недостатком процесса ректификации с использованием водяного пара является то, что при выработке вторичного водяного пара частицы полистирола формируют полимерные отложения на стенках оборудования и ограничивают применение водного конденсата. Кроме того, нормативные требования к котловой воде ограничивают содержание углеводов в водном конденсате в зависимости от давления пара в пределах от 0.3 до 5 мг/кг ¹³. В случае ограничений по нижней границе, концентрация стирола в кубе колонны, периодически достигающая значений 3.5 мг/кг, не соответствует нормативным требованиям. Эти недостатки являются существенным основанием для поиска альтернативных способов очистки водного конденсата от стирола, которые могут осуществляться при условиях, предотвращающих самопроизвольную полимеризацию последнего.

Материалы и методы исследования

Нами рассмотрены следующие способы очистки водного конденсата от стирола:

- аэрация конденсата воздухом;
- адсорбция стирола из конденсата;
- экстракция с извлечением стирола из конденсата.

Концентрация стирола в водном конденсате до и после очистки определялась путем анализа пробы, полученной экстракцией стирола из конденсата растворителем CCl_4 на лабораторном хроматографе ЛХМ 8МД в насадочной колонке с детектором по теплопроводности ¹⁴.

Аэрация. Лабораторная установка для процесса аэрации водного конденсата (рис. 2а) представляет собой колонный аппарат объемом 30 мл (диаметром 2 см и высотой 9 см), заполненный керамической насадкой – кольцами Рашига, оборудованный снаружи электрической спиралью для поддержания температуры и термопарой. В верхнюю часть аппарата из сырьевой емкости осуществляется подвод водного конденсата, содержащего стирол, а в нижнюю – воздуха. Расход воздуха определяется с помощью газовых часов, расход подачи сырья регулируется краном. Отбор продукта после аэрации осуществляется с низа аппарата, температура в котором поддерживается на уровне 50°C . Регистрация температуры осуществляется с применением термопары ТХК. Время пребывания сырья в зоне аэрации со-

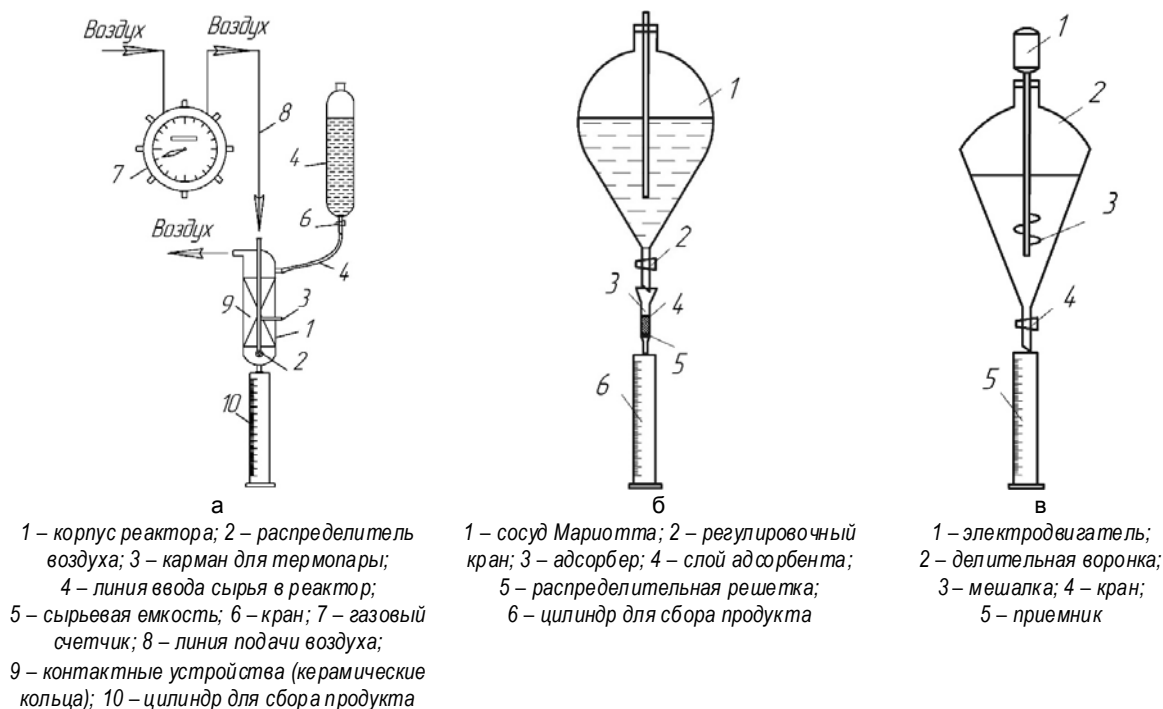


Рис. 2. Схемы экспериментальных установок: а – установка аэрации в насадочной колонке; б – установка адсорбции; в – установка однократной экстракции

ставляет 5 мин, скорость подачи сырья — 0.36 л/ч, концентрация стирола в исходной смеси — 20.5 мг/кг.

Адсорбция. Для исследования эффективности процесса адсорбции стирола для очистки водного конденсата использована лабораторная установка (рис. 2б), состоящая из адсорбера диаметром 10 мм, заполненного слоем одного из трех адсорбентов — активированного угля АГ-3, активированного угля БАУ и пористого углеродного материала на основе нефтяного пека, расположенном на распределительной решетке, препятствующей уносу частиц адсорбента. Подача конденсата осуществляется из сосуда Мариотта. Продукт после адсорбции собирается в приемнике и анализируется.

Экстракция. Лабораторная установка для процесса однократной экстракции (рис. 2в) состоит из делительной воронки с мешалкой, приводимой в действие электроприводом, в которую загружается исходная смесь и растворитель (смесь толуола и бензола в соотношении 6:4 об.). Затем смесь интенсивно перемешивается в течение 10 мин и отстаивается не менее 15 мин до появления четкой границы раздела экстракционной и рафинатной фаз. Далее производится разделение фаз методом отстаивания. Рафинатный и экстрактивный растворы сливаются поочередно из делительной воронки и анализируются хроматографическим методом на содержание стирола, бензола и толуола. Расход экстрагента на сырье составляет 1:20 об. Объем экстрагируемого сырья — 300 мл, экстрагента — 15 мл (9 мл толуола, 6 мл бензола).

Результаты и их обсуждение

Аэрация. Количество стирола при переходе в паровую фазу из жидкой фазы водного конденсата определяется законами фазового равновесия. Поскольку стирол является летучим соединением, ввод воздуха эквивалентен снижению его парциального давления и понижению температуры кипения, что способствует его переходу из конденсата в паровую фазу в ректификационной колонне. Результаты эксперимента представлены в табл. 1.

При очистке водного конденсата ректификацией с водяным паром помимо удаления остаточных углеводородов происходит деаэрация водного конденсата¹⁵. Целью процесса деаэрации является удаление кислорода воздуха и углекислого газа для предотвращения в дальнейшем коррозии оборудования. Представляет интерес вариант совмещения двух процессов аэрации и деаэрации в одной колонне.

Таблица 1
Результаты эксперимента по аэрации стирола из водного конденсата

Расход воздуха, кг/ч	Удельный расход воздуха, кг/(кг конденсата·ч)	Содержание стирола, мг/кг		Степень очистки от стирола, %
		до аэрации	после аэрации	
$1.44 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	20.50	4.50	78.05
$7.82 \cdot 10^{-3}$	$2.17 \cdot 10^{-2}$	20.50	3.93	80.83
$6.67 \cdot 10^{-2}$	0.185	20.50	3.12	84.78
0.77	2.14	18.17	1.60	91.19
1.67	4.64	18.17	0.52	97.14
2.67	7.42	18.17	0.49	97.30

Аэрация водного конденсата может осуществляться в верхней части колонны ниже зоны питания (например, на двадцать пятой тарелке при подаче сырья на тридцатую), а деаэрация, соответственно, в нижней части колонны с использованием водяного пара (рис. 3). В этом случае время пребывания стирола в жидкой фазе колонны уменьшится за счет его перехода в паровую фазу, что позволит снизить вероятность образования полимерных частиц в жидкой фазе колонны.

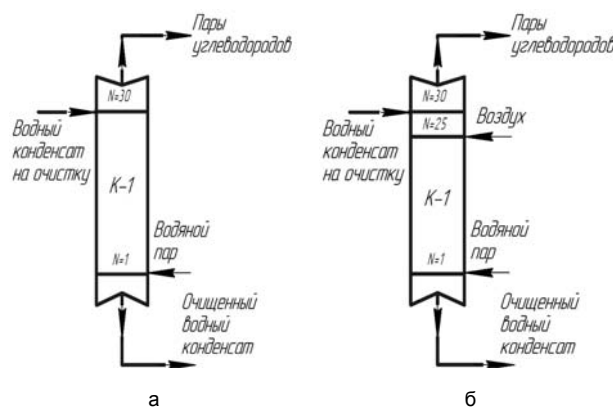


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема очистки водного конденсата производства стирола: а — в ректификационной колонне методом ректификации с водяным паром; б — в ректификационной колонне совмещенным методом аэрации и ректификации с водяным паром

Адсорбция. Процесс адсорбции для очистки сточных вод от примесей достаточно эффективен в качестве доочистки как заключительной стадии для удаления низких концентраций веществ. Однако этот процесс является достаточно дорогостоящим, поэтому его применение целесообразно, как правило, при низкой концентрации адсорбата в очищаемом сырье. При очистке водных конденсатов производства стирола его концентрация в жидкой фазе варьируется в диапазоне от 13 до 95 мг/кг, поэтому использование адсорбции может быть

целесообразным. Нами проанализирована адсорбционная активность трех адсорбентов — активированных углей марок АГ-3 и БАУ, а также фракции 0.1–0.2 мм пористого углеродного материала на основе нефтяного пека по отношению к стиролу при извлечении его из водной фазы (табл. 2). Полученные результаты свидетельствуют о достаточной эффективности использования метода адсорбции при очистке водного конденсата от стирола (рис. 4).

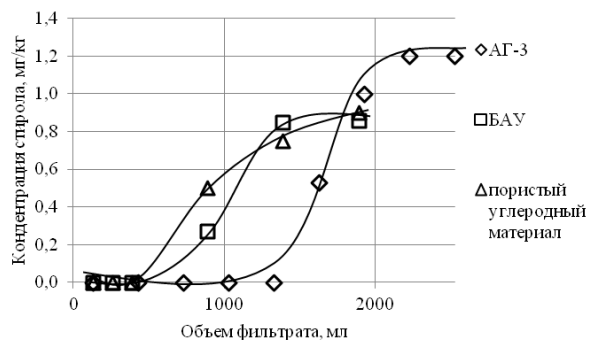


Рис. 4. Выходная кривая адсорбции стирола на различных адсорбентах

Большую активность в отношении стирола проявил активированный уголь АГ-3. При проведении эксперимента обнаружилось явление высокого гидравлического сопротивления при пропускании конденсата через слои адсорбентов, что при реализации процесса будет скомпенсировано избыточным давлением потока водного конденсата.

Производственный процесс получения стирола методом дегидрирования этилбензола характеризуется высокими значениями удельного расхода водного конденсата, отправляемого на очистку. В то же время, значения активности адсорбента, полученные экспериментальным путем, показывают возможность использования процесса непрерывной адсорбции, реализуемой в двух параллельно работающих адсорберах А-1 и А-2 (рис. 5).

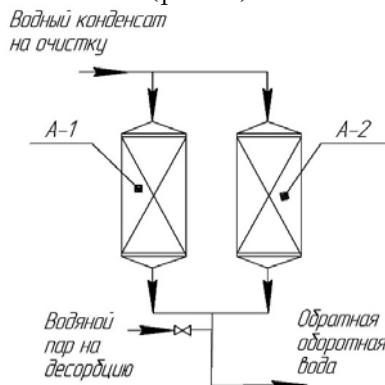


Рис. 5. Принципиальная технологическая схема блока очистки водного конденсата производства стирола методом адсорбции

Для регенерации адсорбента может осуществляться десорбция острым водяным паром непосредственно на установке. Другим вариантом является использование сменных утилизируемых кассет с адсорбентом.

Таблица 2

Результаты адсорбционной очистки водного конденсата от стирола

№	Конц-я стирола в исходной смеси, мг/кг	Адсорбент	Масса адсорбента, г	Объем сырья, мл	Содержание стирола в конденсате после адсорбции, мг/кг	Динамическая активность адсорбента, %
1	17.61	активированный уголь АГ-3	0.5	130	отс.*	3.08
				260	отс.	
				390	отс.	
				890	0.5	
				1390	0.75	
				1890	0.9	
2	13.20	активированный уголь БАУ	0.48	130	отс.	2.42
				260	отс.	
				390	отс.	
				890	0.27	
				1390	0.85	
				1890	0.86	
3	17.61	фракция 0,1-0,2 мм пористого углеродного материала на основе нефтяного пека ¹⁶	1	130	отс.	2.85
				430	отс.	
				730	отс.	
				1030	отс.	
				1330	отс.	
				1630	0.53	
				1930	1.00	
				2230	1.20	
				2530	1.20	

*отсутствие в пределах обнаружения метода анализа

Экстракция. Процесс однократной экстракции с использованием в качестве растворителя бензол-толуольной смеси позволяет снизить содержание стирола в конденсате до 5 мг/кг (табл. 3).

Таблица 3

Результаты очистки водного конденсата от стирола методом однократной экстракции

Анализируемая проба	Содержание стирола, мг/кг	Содержание толуола, мг/кг	Содержание бензола, мг/кг
Исходное сырье	12.90	-	-
Рафинатный раствор	5	23	49
Экстрактный раствор	158	208	71.6

Кроме того, в рафинатном растворе обнаружались остаточные концентрации углеводов растворителя, что не решает проблему очистки водного конденсата от углеводов. При осуществлении процесса непрерывной экстракции возможно получить лучшие результаты по остаточной концентрации стирола, а при правильном регулировании процесса остаточное содержание толуола и бензола не должно превышать их предельных растворимостей. В результате расчета процесса многократной экстракции с той же кратностью растворителя к сырью, предельно допустимая концентрация стирола достигается уже на четвертой ступени процесса (рис. 6).

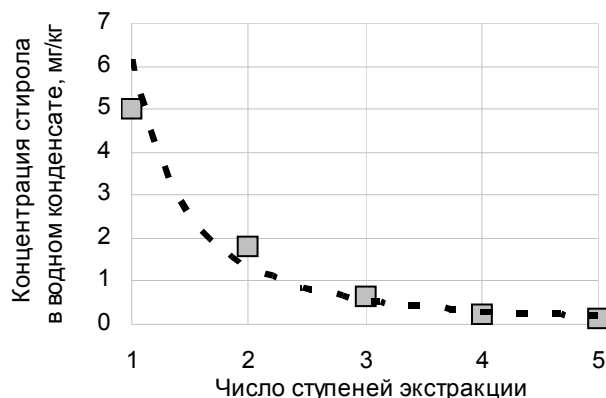


Рис. 6. Зависимость концентрации стирола в водном конденсате от числа ступеней экстракции

Преимуществом данного метода является простота переоборудования установки очистки водного конденсата методом ректификации с водяным паром на процесс многоступенчатой противоточной экстракции (рис. 7).

Литература

1. Ткачева Е.Н., Трифонова О.М., Ахметов И.Г. Химически стойкий ударопрочный полистирол. предпосылки создания производства в РФ // Пластические массы. — 2018. — №5-6. — С.61-64.

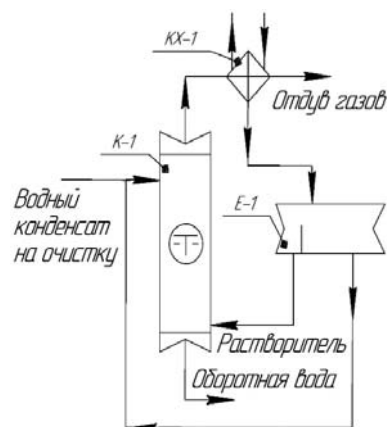


Рис. 7. Принципиальная технологическая схема очистки водного конденсата производства стирола методом экстракции: K-1 — колонна экстрактивной ректификации; E-1 — емкость-отстойник; КХ-1 — конденсатор-холодильник

Таким образом, проблема самопроизвольной полимеризации стирола в ректификационной колонне при очистке водного конденсата в производстве стирола может быть решена заменой способа очистки методом ректификации с водяным паром на аэрацию с ректификацией с водяным паром, адсорбцию на активированных углях или экстракцию. При осуществлении каждого из этих способов снижается либо общая температура процесса, либо время пребывания стирола в зоне повышенных температур, что позволяет снизить скорость термической самопроизвольной полимеризации, и, как следствие, избегать образования полимерных частиц в водном конденсате и полимерных отложений на стенках оборудования. Для реализации любого из предлагаемых нами способов очистки от стирола необходима реконструкция существующего блока очистки. В то же время достигаемый результат снижения содержания стирола в оборотной воде до допустимых значений позволит использовать собственные ресурсы для выработки вторичного водяного пара. Это приведет к существенному уменьшению количества оборотной воды, используемой на разбавление. Для того, чтобы осуществить окончательный выбор конкретного способа очистки требуется выполнить сопоставительный экономический анализ эффективности реконструкции блока очистки.

References

1. Tkacheva E.N., Trifonova O.M., Akhmetov I.G. *Khimicheski stoykiy udaroprochnyi polistirol. Predposylki sozdaniya proizvodstva v RF* [Chemically resistant high impact polystyrene.

2. Мустафаева Р.М., Салаева З.Ч., Мамедалиев Г.М. Поиск новых решений в способах получения стирола // Вопросы химии и химической технологии.— 2010.— №5.— С.9-16.
3. Волкова А.В. Рынок базовых продуктов нефтехимии: олефины и ароматические углеводороды.— М.: ВШЭ, 2019.— 70 с.
4. Абзалилова Л.Р. Традиционные и инновационные материалы в промышленности синтетических каучуков в России и мире.— Казань: Изд-во КНИТУ, 2013.— 148 с.
5. Рынок полистирола в России 2015–2021 гг. Цифры, тенденции, прогноз // [Электронный ресурс]. <https://tk-solutions.ru/russia-rynok-polistirola>.
6. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза.— М.: Высшая школа, 2010.— 408 с.
7. Патент РФ №2292327. Способ получения стирола / М.Н. Рогов, Х.Х. Рахимов, М.Х. Ишмиyarov, С.И. Мячин, А.В. Прокопенко, Г.Н. Мельников, Ю.М. Цаплин, М.Л.Павлов, Р.А. Басимова, Ю.И. Борисенко // Б.И.— 2007.— №3.
8. Патент РФ №2322432. Способ получения стирола / ВОО «Синтезкаучукпроект» // Б.И.— 2008.— №11.
9. Журавлева К.А., Назаров А.А. Получение стирола дегидрированием этилбензола // Вестник Казанского технологического университета.— 2012.— Т.15, №11.— С.149-152.
10. Woodle G.B. Styrene // Encyclopedia of Chemical Processing.— London: Taylor & Fransis.— 2006.— Pp.2859-2869.
11. Cavani F., Trifiro F. Alternative processes for the production of styrene / Applied Catalysis A: General.— 1995.— №133.— Pp.219-239.
12. Мейерс Р.А. Основные процессы нефтехимии.— СПб.: ЦОП «Профессия», 2015.— 752 с.
13. Нормы качества питательной воды и пара, организация водно-химического режима и химического контроля паровых стационарных котлов-утилизаторов и энерготехнологических котлов РД 24.032.01-91.
14. Комарова Е.В., Егорова Н.А., Жирнов Б.С., Тагиров М.А. Анализ водных растворов стирола методом газо-жидкостной хроматографии // Нефтепереработка и нефтехимия.— 2018.— №10.— С.22.
15. Павлова В.Р. Деаэрация питательной воды // Молодежная наука в развитии регионов.— 2019.— Т.1.— С.205-208.
16. Кугатов П.В., Баширов И.И., Жирнов Б.С. Пористый углеродный материал на основе нефтяного пека // Химия твердого топлива.— 2014.— №5.— С.21-25.
- prerequisites for the creation of production in the Russian Federation]. *Plasticheskie massy* [Plastics], 2018, no.5-6, pp.61-64.
2. Mustafaeva R.M., Salaeva Z.Ch., Mamedaliev G.M. *Poisknovyykh resheniy v sposobakh polucheniya stirola* [Search for new solutions in methods of producing styrene]. *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Chemistry and chemical technology issues], 2010, no.5, pp.9-16.
3. Volkova A.V. *Rynok bazovykh produktov neftekhimii: olefiny i aromaticheskie uglevodороды* [Market for basic petrochemical products: olefins and aromatic hydrocarbons]. Moscow, HSE University Publ., 2019, 70 p.
4. Abzalilova L.R. *Traditsionnye i innovatsionnye materialy v promyshlennosti sinteticheskikh kauchukov v Rossii i mire* [Traditional and innovative materials in the synthetic rubber industry in Russia and the world]. Kazan', KNRTU Publ, 2013, 148 p.
5. Polystyrene market in Russia 2015-2021 Figures, trends, forecasts // <https://tk-solutions.ru/russia-rynok-polistirola>
6. Timofeev V.S., Serafimov L.A., Timoshenko A.V. *Printsiipy tekhnologii osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza* [Principles of the technology of basic organic and petrochemical synthesis]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 2010, 408 p.
7. Rogov M.N., Rakhimov Kh.Kh., Ishmiyarov M.H., Myachin S.I., Prokopenko A.V., Mel'nikov G.N., Caplin Yu.M., Pavlov M.L., Basimova R.A., Borisenko Yu.I. *Sposob polucheniya stirola* [Method for producing styrene]. Patent RF, no.2292327, 2007.
8. VJSC «Sintezkauchukproekt». *Sposob polucheniya stirola* [Method for producing styrene]. Patent RF, no. 2322432, 2008.
9. Zhuravleva K.A., Nazarov A.A. *Poluchenie stirola degidrirovaniem etilbenzola* [Production of styrene by dehydrogenation of ethylbenzene] *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [KSTU Bulletin], 2012, vol.15, no.11, pp.149-152.
10. Woodle, G.B. [Styrene. Encyclopedia of Chemical Processing]. London, Taylor&Fransis, 2006, pp.2859-2869.
11. Cavani F., Trifiro F. [Alternative processes for the production of styrene]. *Applied Catalysis A: General.*, 1995, no.133, pp.219-239.
12. Meyers R.A. *Osnovnye protsessy neftekhimii* [The main processes of petrochemistry. Directory]. St. Petersburg, Professiya Publ, 2015, 752 p.
13. Guidance document RD 24.032.01-91. <https://docs.cntd.ru/document/1200032131>
14. Komarova E.V., Egorova N.A., Zhirnov B.S., Tagirov M.A. *Analiz vodnykh rastvorov stirola metodom gazozhidkostnoy khromatografii* [Analysis of aqueous styrene solutions by gas-liquid chromatography]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Refining and petrochemicals], 2018, no.10, p.22.
15. Pavlova V.R. *Deaeratsiya pitatel'noy vody* [Feed water deaeration]. *Molodezhnaya nauka v razvitiy regionov* [Youth science in the development of regions], 2019, vol.1, pp.205-208.
16. Kugatov P.V., Zhirnov B.S., Bashirov I.I. [Porous carbon material based on petroleum pitch]. *Solid Fuel Chemistry*, 2014, vol.48, no.5, pp.293-297.

Е. А. Алекторов (магистрант), Г. М. Шарипова (к.х.н., доц.), И. В. Сафарова (к.х.н., доц.)

ВОЗМОЖНОСТИ PTC MATHCAD PRIME ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Башкирский государственный университет, кафедра физической химии и химической экологии
450076, г. Уфа, ул. З. Валиди, 32; e-mail: gulnaz-sharipova@list.ru

E. A. Alektorov, G. M. Sharipova, I. V. Safarova

PTC MATHCAD PRIME FEATURES FOR CHEMICAL KINETICS

Bashkir State University

32, Z. Validi Str., 450076, Ufa, Russia; e-mail: gulnaz-sharipova@list.ru

Пакет программного обеспечения PTC Mathcad Prime протестирован для решения прямой и обратной задач химической кинетики на примере модельной реакции инициированного окисления 1,4-диоксана в присутствии антиоксиданта. Показано, что встроенные функции программного комплекса способны решать систему обыкновенных дифференциальных уравнений в задачах химической кинетики, характеризующихся высокой степенью жесткости. Выявлена функция оптимизации, способная решать обратную задачу химической кинетики, при наличии минимальных экспериментальных данных.

Ключевые слова: PTC Mathcad Prime; жесткие системы; математическая модель; механизм действия; обыкновенные нелинейные дифференциальные уравнения; химическая кинетика.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 19-73-20073.

Математические методы нашли широкое применение в различных разделах химии и химической технологии, а современные системы компьютерной математики все активнее используются химиками в учебных и научных целях. Прежде всего это относится к пакету *Mathcad Prime*^{1–3}, системам *Maple*⁴ и *MATLAB*⁵, а также различным языкам программирования. Популярность *Mathcad Prime* в химии легко объяснима: арсенал встроенных функций и сравнительно простых правил их применения позволяет производить вычисления различной степени сложности, и при этом от пользователя не требуется глубоких знаний в области программирования. Ис-

The PTC Mathcad Prime software package has been tested to solve the direct and inverse problem of chemical kinetics using the example of a model reaction of the initiated oxidation of 1,4-dioxane in the presence of an antioxidant. It is shown that built-in functions are able to solve a system of ordinary differential equations in problems of chemical kinetics, characterized by a high degree of rigidity. An optimization function is revealed that is capable of solving the inverse problem of chemical kinetics in the presence of minimal experimental data.

Key words: chemical kinetics; mathematical model; mechanism of action; ordinary nonlinear differential equations; PTC Mathcad Prime; rigid systems.

This work was supported by the Russian Science Foundation grant 19-73-20073.

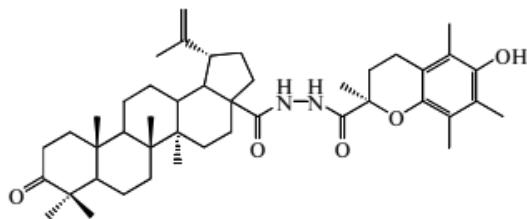
пользуемые в *Mathcad Prime* математические пакеты позволяют исследователям избежать проблем, связанных с глубоким освоением методов программирования, в связи с чем они становятся незаменимыми элементами научной работы и обучения. Однако, относящаяся к этой теме литература в большинстве касается моделирования технологических промышленных процессов, таких как процесс пред-риформинга пропана на Ni-катализаторе⁶, процесс каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции⁷ и др. При этом для корректного описания промышленного процесса необходимо построить кинетическую модель^{8,9}, для чего, в свою очередь, решить обратную задачу химической кинетики — систему обыкновенных нелинейных дифференциальных

Дата поступления 13.09.21

уравнении (СОНДУ). СОНДУ в случае кинетической модели сложной многоступенчатой химической реакции, зачастую, характеризуется высокой степенью жесткости, что приводит к затруднениям, связанным с неустойчивостью счета ⁷. Несмотря на все преимущества, в литературных данных весьма малочисленны сведения о применимости функции *Mathcad Prime* к решению задач химической кинетики, а имеющиеся касаются нежестких систем. В связи с этим, целью настоящей работы стал подбор условий для решения жестких систем ОНДУ задач химической кинетики.

Материалы и методы

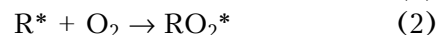
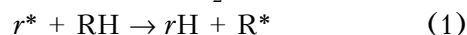
В качестве объекта исследования была принята классическая схема радикально-цепного окисления органических соединений в присутствии антиоксидантов (схема 1). В качестве модели принята реакция окисления 1,4-диоксана, инициированная азобисизобутиронитрилом с использованием в качестве ингибитора одного из конъюгата бетулоновой кислоты с амидным производным кислоты Тролокс, следующей формулы (InH):



Для анализа механизма реакции использованы экспериментальные данные, полученные ранее ¹⁰.

Схема 1

Ключевые стадии радикально-цепного окисления 1,4-диоксана в присутствии антиоксиданта



где R^* и RO_2^* — алкильный и пероксильный радикалы субстрата окисления;

InH и In^* — исследуемый антиоксидант и его радикал.

Математической моделью данного механизма реакции будет система, являющаяся совокупностью ОНДУ накопления/расходования каждого компонента, то есть система кинетических уравнений, записанная согласно закону действующих масс (схема 2).

Прямая задача химической кинетики

Для численного решения системы ОНДУ в пакете *PTC Mathcad Prime* проанализированы встроенные функции-интеграторы или

Схема 2

$$\frac{d}{dt}C_i(t) = \begin{pmatrix} -(k_0 * C_0(t)) \\ -(k_1 * C_1(t) * C_3(t)) + 2 * k_0 * C_0(t) \\ k_0 * C_0(t) \\ -(C_3(t) * (k_3 * C_7(t) + k_1 * C_1(t))) \\ k_3 * C_3(t) * C_7(t) + (k_1 * C_1(t) * C_3(t) - k_2 * C_4(t) * C_6(t)) \\ k_1 * C_1(t) * C_3(t) \\ -(k_2 * C_4(t) * C_6(t)) \\ -(4 * k_4 * C_7(t)^2) - (k_3 * C_3(t) + k_6 * C_{12}(t) + k_5 * C_{11}(t)) * C_7(t) + k_2 * C_4(t) * C_6(t) \\ C_7(t) * (k_3 * C_3(t) + k_5 * C_{11}(t)) \\ 2 * k_4 * C_7(t)^2 \\ 2 * k_4 * C_7(t)^2 \\ -(k_5 * C_{11}(t) * C_7(t)) \\ -(k_6 * C_{12}(t)) + k_5 * C_{11}(t) * C_7(t) \\ k_6 * C_{12}(t) * C_7(t) \end{pmatrix},$$

где C_i — концентрация i -го компонента.

решатели СОНДУ, которые делятся на несколько видов в зависимости от жесткости.

Решатели нежестких систем:

1) *Adams* ($y, x1, x2, npoints, D, [tol]$) — использует метод Адамса-Башфорта;

2) *Rkfixed* ($y, x1, x2, npoints, D$) — использует метод Рунге-Кутты четвертого порядка с фиксированным шагом;

3) *Rkadapt* ($y, x1, x2, npoints, D$) — использует метод Рунге-Кутты четвертого порядка с адаптационным размером шага;

4) *Bulstoer* ($y, x1, x2, npoints, D$) — использует метод Булирша-Штера.

Решатели жестких систем:

1) *BDF* ($y, x1, x2, npoints, D, [J], [tol]$) — использует методы дифференцирования назад;

2) *Radau* ($y, x1, x2, npoints, D, [J], [M], [tol]$) — использует метод Радоу 5-го порядка точности;

3) *Stiffb* ($y, x1, x2, npoints, D, AJ$) — использует метод Булирша-Штера;

4) *Stiff* ($y, x1, x2, npoints, D, AJ$) — использует метод Розенброка.

Гибридные решатели:

AdamsBDF ($y, x1, x2, npoints, D, [J], [tol]$) — определяет, является ли система жесткой или нежесткой, и вызывает *Adams* или *BDF* соответственно.

Примечание:

y — является либо вектором n начальных значений, где n представляет количество неизвестных, либо одним скалярным начальным значением в случае единственного уравнения ОДУ;

$x1$ и $x2$ — вещественные скалярные конечные точки интервала, для которого вычисляется решение уравнений ОДУ;

$npoints$ — количество шагов интегрирования;

D — векторная функция;

tol — необязательный аргумент, является вещественным значением или вектором вещественных значений, указывающим допуски для каждой независимой переменной в системе. Допуск представляет собой требуемую точность переменной решения;

J — является функцией формы $J(x, y)$, которая возвращает якобиан: матрицу частных производных функций в D по $y_0, y_1, \dots, y_{n-1}$;

M — является вещественной матрицей, представляющей любое соединение переменных в форме $M dy/dt = f(t, y)$;

AJ — функция формы $AJ(x, y)$, возвращающей дополненный якобиан функций правой стороны системы, в первом столбце которого содержатся частные производные по x . Остальные столбцы являются столбцами якобиана J , содержащими частные производные по $y_0, y_1, \dots, y_{n-1}$.

Также в пакете ПО РТС Mathcad Prime существует функция, способная решать систему ОНДУ, анализируя ее заданные начальные условия и ограничения — *odesolve*. На основе анализа системы ОНДУ, заданных начальных условий и ограничений *odesolve* применяет одну из следующих функций: *AdamsBDF*, *Rkfixed*, *Rkadapt*, *Radau*.

Обратная задача химической кинетики

Обратная задача химической кинетики — определение кинетических параметров (энергия активации, порядок реакции, константы скоростей отдельных реакций) на основе экспериментальных данных (кинетические данные реагирующих веществ и/или продуктов реакций в определенный момент времени) и предполагаемой математической модели реакций.

Для оценки констант скоростей отдельных стадий изучаемой сложной реакции воспользовались следующими способами^{11,12}:

1) Минимизация функции $S(k_1, k_2 \dots k_n)$, которая характеризует сумму квадратов отклонений экспериментальных значений C_{ei} , от их рассчитанных $C(k_1, k_2 \dots k_n, t_{ei})$.

$$S(k_1, k_2 \dots k_n) = \sum_i [C_{ei} - C(k_1, k_2 \dots k_n, t_{ei})]^2$$

Для этого можно использовать встроенную функцию оптимизации *minimize* ($f, var1, var2, \dots$),

где f — целевая функция, которую требуется минимизировать;

$var1, var2, \dots$ — начальные приближения для каждого из аргументов целевой функции f .

2) Решение системы нелинейных алгебраических уравнений, состоящей из векторов, элементами которой являются экспериментальные и рассчитанные значения концентраций $C(k_1, k_2 \dots k_n, t_e)$.

Для решения данной системы можно воспользоваться встроенной функцией *Minerr* ($var1, var2, \dots$),

где $var1, var2, \dots$ — являются скалярами или переменными-массивами, имеющимися в системе уравнений.

Для безусловной оптимизации систем ОНДУ или связанных уравнений (линейных и нелинейных) функций *Minerr* использует алгоритм Левенберга-Марквардта (*LM*). Если происходит сбой алгоритма *LM*, то задача преобразуется в задачу оптимизации и решается при помощи модуля *KNITRO*. С помощью него решается задача оптимизации функцией *minimize*. Библиотека ПО *KNITRO* обеспечивает лучшие характеристики и надежность,

представляя собой два алгоритма: *Interior-Point* (метод барьеров) и метод *Active-Set*. Стоит отметить, что модуль *KNITRO* используется для задач оптимизации в пакетах ПО *MATLAB* и *Mathematica*.

Результаты и обсуждение

Для решения прямой и обратной задачи данной сложной реакции были опробованы различные комбинации функций решателей. После тестирования ряда решателей прямой и обратной задач химической кинетики в пакете *PTC Mathcad Prime* было выявлено, что для решения прямой задачи наиболее предпочтительно использование решателя *Odesolve*, благодаря автоматическому анализу вводимых данных, для определения жесткости системы ОНДУ и выбора функции для ее решения. Прочие решатели из-за жесткости поставленных в данных расчетах задач, выдавали некорректные кинетические кривые — нулевые или уходящие в отрицательные значения. Для решения обратной задачи наиболее предпочтительно использование решателя *Minerr*, благодаря применению лишь в блоке решения, простоте установки ограничений для нахождения искомых величин, а также их автоматическому обходу, если искомая величина не может быть найдена в заданном диапазоне. Важным шагом был подбор начальных приближений для констант скоростей реакций, которые определяются исходя из диапазона их возможных значений с учетом литературных данных^{13, 14} (табл. 1). После построения и решения обратной задачи были получены следующие значения констант скоростей реакций (табл. 1) при которых наблюдается удовлетворительное совпадение экспериментальной и рассчитанной кинетических кривых расхода кислорода (рис. 1).

Удовлетворительное совпадение экспериментальных данных и рассчитанных при решении прямой задачи химической кинетики свидетельствует об адекватности принятого в этом случае механизма.

Литература

1. Кирьянов Д. MATHCAD 15/ MATHCAD PRIME 1.— Санкт-Петербург: БХВ-Петербург, 2012.— 432с.
2. Голубева Н.В. Формирование эмпирических моделей на основе аппроксимации экспериментальных данных средствами PTC MATHCAD PRIME 3.1 // Вестник современных исследований.— 2017.— Т.10, №7.— С.136-140.

Таблица 1
Значения констант скорости элементарных стадий реакции окисления 1,4-диоксана в присутствии антиоксиданта

№	Литер. значения	Нач. прибл.	Рассчитанные значения	Ед. изм.
k_0	$7.000 \cdot 10^{-5}$ [13]	10^{-5}	$4.530 \cdot 10^{-5}$	1/с
k_1	-	10^8	$8.390 \cdot 10^8$	л/ (моль·с)
k_2	-	10^8	$8.111 \cdot 10^8$	
k_3	7.900 [14]	1	11.820	
k_4	$3.500 \cdot 10^7$ [14]	10^7	$6.056 \cdot 10^6$	
k_5	-	10^5	$9.592 \cdot 10^4$	
k_6	$2.500 \cdot 10^5$ [10]	10^5	$2.762 \cdot 10^5$	

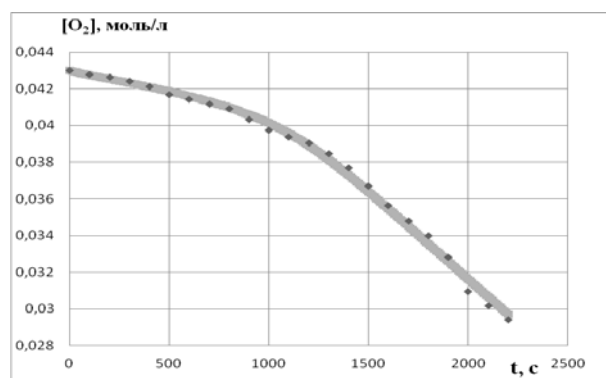


Рис. 1 Экспериментальная (точки) и рассчитанная (линия) кинетические кривые расхода кислорода в реакции инициированного окисления 1,4-диоксана в присутствии InH

Найденные значения констант скорости стадий, входящих в механизм антиокислительного действия соединения InH , удовлетворительно совпадают как с найденными в работе¹⁰, так и с литературными¹³ данными. А принятые методы и алгоритмы являются достаточными для описания реакций подобного типа.

Авторы выражают благодарность д.х.н., проф. Герчикову А.Я. за ценные советы при планировании исследования и рекомендации по оформлению статьи.

References

1. Kir'ianov D. MATHCAD 15/MATHCAD PRIME 1 [MATHCAD 15 /MATHCAD PRIME 1].Sankt-Peterburg, BKhV-Peterburg Publ., 2012, 432 p.
2. Golubeva N.V. *Formirovanie empiricheskikh modelei na osnove approksimatsii eksperimental'nykh dannykh sredstvami PTC MATHCAD PRIME 3.1* [Formation of empirical models based on the

3. Воскобойников Ю. Е., Задорожный А. Ф. Основы вычислений и программирования в пакете MathCAD PRIME.— Санкт-Петербург: Лань, 2016.— 224 с.
4. Дьяконов В. Maple 7.— Санкт-Петербург: Питер, 2002.— 672с.
5. <https://exponenta.ru/academy/assistants>
6. Uskov S.I., Potemkin D.I., Enikeeva L.V., Snytnikov P.V., Gubaydullin I.M., Sobyenin V.A. Propane Pre-Reforming into Methane-Rich Gas over Ni Catalyst: Experiment and Kinetics Elucidation via Genetic Algorithm // *Energies*.— 2020.— №13.— P.3393.
7. Фасхутдинова Р.И., Фасхутдинов А.Г., Еникеева Л.В., Губайдуллин И.М., Мугалимова Р.С. Численный анализ жесткости математического описания процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции // *Вестник Башкирского университета*.— 2021.— Т.26.— №1.— С.99-105.
8. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели каталитических реакций.— Новосибирск: Наука, 1983.— 255 с.
9. Курмакаева Н.В., Шарипова Г.М., Сафарова И.В., Герчиков А.Я. Исследование механизма ингибированного окисления 1,4-диоксана методом математического моделирования // *Вестник Башкирского университета*.— 2019.— Т.24, №4.— С.842-846.
10. Хайруллина В.Р., Герчиков А.Я., Сафарова А.Б., Халитова Р.Р., Спивак А.Ю., Шакурова Э.Р., Одинокое В.Н. Антиокислительные свойства конъюгатов тритерпеновых кислот с амидными производными кислоты тролокс // *Кинетика и катализ*.— 2011.— Т.52, №2.— С.193-198.
11. Коробов В.И., Очков В.Ф. Химическая кинетика: введение с Mathcad / Maple / MCS.— М.: Горячая линия-Телеком Publ., 2009.— 384 с.
12. Коробов В.И., Очков В.Ф. Методы решения обратных задач химической кинетики средствами пакета Mathcad.— 2009. (https://www.researchgate.net/publication/282571393_Metody_reseniya_obratnykh_zadach_himicheskoy_kinetiki_sredstvami_paketa_Mathcad)
13. Denisov E.T., Azatian V.V. Inhibition of Chain Reactions.— London: Gordon & Breach, 2000.— 337 p.
3. approximation of experimental data by means of PTC MATHCAD PRIME 3.1]. *Vestnik sovremennykh issledovaniy* [Bulletin of modern research], 2017, vol.10, no.7, pp.136-140.
3. Voskoboinikov Yu. E., Zadorozhnyi A. F. *Osnovy vychislenii i programmirovaniia v pakete MathCAD PRIME* [Fundamentals of computation and programming in the MathCAD PRIME package]. Sankt-Peterburg, Lan' Publ., 2016, 224 p.
4. D'iakonov V. *Maple 7* [Maple 7]. St-Peterburg, Piter Publ., 2002, 672 p.
5. <https://exponenta.ru/academy/assistants>
6. Uskov S.I., Potemkin D.I., Enikeeva L.V., Snytnikov P.V., Gubaydullin I.M., Sobyenin V.A. [Propane Pre-Reforming into Methane-Rich Gas over Ni Catalyst: Experiment and Kinetics Elucidation via Genetic Algorithm]. *Energies*, 2020, no.13, p.3393.
7. Faskhutdinova R.I., Faskhutdinov A.G., Enikeeva L.V., Gubaidullin I.M., Mugalimova R.S. *Chislennyi analiz zhestkosti matematicheskogo opisaniya protsessa kataliticheskoi izomerizatsii pentan-geksanovoi fraktsii* [Numerical analysis of the rigidity of the mathematical description of the process of catalytic isomerization of the pentane-hexane fraction]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of the Bashkir University], 2021, vol.26, no.1, pp.99-105.
8. Yablonskii G.S., Bykov V.I., Gorban' A.N. *Kineticheskie modeli kataliticheskikh reaktsii* [Kinetic models of catalytic reactions]. - Novosibirsk, Nauka Publ., 1983, 255 p.
9. Kurmakayeva N.V., Sharipova G.M., Safarova I.V., Gerchikov A.Ya. *Issledovanie mekhanizma ingibirovannogo okisleniya 1,4-dioksana metodom matematicheskogo modelirovaniya* [Investigation of the mechanism of inhibited oxidation of 1,4-dioxane by the method of mathematical modeling]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of the Bashkir University], 2019, vol.24, no.4, pp.842-846.
10. Khairullina V.R., Gerchikov A.Y., Safarova A.B., Khalitova R.R., Spivak A.Y., Shakurova E.R., Odiokov V.N. [Antioxidant properties of conjugates of triterpenic acids with amido derivatives of trolox]. *Kinetics and catalysis*, 2011, vol.52, no.2, pp.186-191.
11. Korobov V.I., Ochkov V.F. *Khimicheskaya kinetika: vvedenie s Mathcad/Maple/MCS* [Chemical kinetics: An introduction with Mathcad / Maple / MCS]. Moscow, Goryachaya liniya — Telekom Publ., 2009, 384 p.
12. Korobov V.I., Ochkov V.F. *Metody resheniya obratnykh zadach khimicheskoi kinetiki sredstvami paketa Mathcad* [Methods for solving inverse problems of chemical kinetics using the Mathcad package], 2009 (https://www.researchgate.net/publication/282571393_Metody_reseniya_obratnykh_zadach_himicheskoy_kinetiki_sredstvami_paketa_Mathcad).
13. Denisov E.T., Azatian V.V. [Inhibition of Chain Reactions]. London, Gordon & Breach Publ., 2000, 337 p.

Ш. И. Гахраманова (к.х.н., доц.)¹, Ф. Ф. Джалаладдинов (к.х.н., доц.)¹,
Т. Ю. Асгерова (м.н.с.)¹, Т. О. Гахраманов (к.х.н., доц.)²

СОСТАВ И АНТИРАДИАЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ ХЛОРИДНОГО КОМПЛЕКСА МАРГАНЦА (II) С САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

¹ Институт катализа и неорганической химии Национальной Академии наук Азербайджана
AZ1143, Республика Азербайджан, г. Баку, пр. Г. Джавида, 113;

e-mail: sahnaz.gahramanova@gmail.com, jafedya@mail.ru@mail.ru, asqarova@rambler.ru

² Бакинский государственный университет, кафедра физической и коллоидной химии
Az1148, Республика Азербайджан, г. Баку, ул. З. Халилова 23, e-mail: tgahramanov@bsu.edu.az

Sh. I. Gahramanova¹, F. F. Jalaladdinov¹, T. Y. Asgerova¹, T. O. Gahramanov²

COMPOSITION AND ANTIRADIATION ACTIVITY OF THE MANGANESE (II) CHLORIDE COMPLEX WITH SALICYLIC ACID

¹ Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry ANAS
113, H. Javid Ave., AZ1143, Baku city, Azerbaijan Republic;

e-mail: sahnaz.gahramanova@gmail.com, jafedya@mail.ru, asqarova@rambler.ru

² Baku State University
23, Z. Khalilova Str, Baku, AZ1148, Azerbaijan Republic; e-mail: tgahramanov@bsu.edu.az

В результате реакции салициловой кислоты с хлоридом марганца (II) был получен комплекс марганцево-салициловой кислоты $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, L – салициловая кислота. Состав комплекса изучен методами элементного анализа, термического анализа, ЭПР-спектрального, рентгенофазового анализа, ИК-и УФ-спектроскопии. Методом ИК-спектроскопии показано, что лиганд в комплексе металла (II) переходит в нейтральную форму. Результат термогравиметрических исследований показал, что конечным продуктом соединения является оксид металла. Антирадикальную активность комплекса изучали на облученных семенах пшеницы. Выявлено, что обработка семян пшеницы перед облучением водным раствором комплекса приводит к нормализации биосинтеза фотосинтетических пигментов

Ключевые слова: антирадиация; ИК-спектроскопия; комплекс; марганец; оксид металла; салициловая кислота; спектр ЭПР; термогравиметрия; фотосинтетические пигменты.

As a result of the reaction of salicylic acid with manganese (II) chloride, a complex of manganese salicylic acid was obtained $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, L – salicylic acid. The composition of the complex was studied by elemental, thermal, EPR spectrum, X-ray phase analysis, IR, and UV spectroscopy. The method of IR spectroscopy showed that the ligand in the complex of the metal (II) complexes enter the neutral form. The result of thermogravimetric studies have shown that the final product of the compound is metal oxide. The antiradical activity of the complex was studied on irradiated wheat seeds. It was revealed that the treatment of wheat seeds before irradiation with an aqueous solution of complex leads to normalization of the biosynthesis of photosynthetic pigments.

Key words: antiradiation; complex; EPR spectrum; IR spectroscopy; manganese; metal oxide; photosynthetic pigments; salicylic acid; thermogravimetry.

Over the past decades, the number of works aimed at studying the role of biogenic macro- and microelements in biochemical processes has significantly increased. It is noted that the role of these macro- and microelements are markedly enhanced when used in combination with amino acids. Amino acids can play the role of metal-chelating ligands, which makes it possible to create, on this basis, drugs that combine amino acids with trace elements and ensure their efficient transport into the living environment ^{1,2}. Currently, an urgent scientific task is to elucidate the composition and structure of compositions based on macro-, microelements and amino acids at the molecular and supramolecular levels and their mechanism of action, to find ways to increase the effectiveness of these compositions. The complexes of many metals with amino acids serve as a model of processes occurring in living organisms. Besides, many complexes are widely used as medicines ^{3–10}.

The aim of this work was the synthesis of a complex of salicylic acid with manganese (II) chloride, the study of structures, and anti-radiation properties. In this paper, we present methods of synthesis and study of the properties of manganese (II) complexes with salicylic acid, and their biological effects.

Physical measurements

The composition and chemical structure of the synthesis products obtained are studied by physical-chemical analysis methods: X-ray phase analysis (diffractometer (Germany) D-2 Phaser

firm Bruker); IR spectroscopy («Specord M-80» brand Carl Zeiss). The spectra of the reaction solutions in the UV regions were recorded on the Evolution 60S spectrophotometer, by Thermo Scientific Spectronic (USA). Differential thermogravimetric analysis was performed on (NETZSCH STA 449F3 STA449FSA-0622-M).

Experimental part

Synthesis of $[MnL_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$, L – salicylic acid

2.760 g of the salicylic acid was dissolved in 20 ml of ethanol. The resulting solution was added to 1.259 g of manganese (II) chloride in 20 ml of distilled water and then refluxed for 2 hours. The precipitate formed was filtered off, washed with ethanol and dried in a desiccator over anhydrous calcium chloride for one week.

Results and conclusion

Differential Scanning Calorimetry

With the definition of the thermic stability and the composition of synthesized complexes $[MnL_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ the thermographic analysis was carried out (Fig. 1).

Thermocouples were used to determine the composition and durability of the synthesized complex compound and it was established that the complex is resistant to a temperature 160 °C. At higher temperatures, the complex gradually breaks down, and this process ends in several stages, and in all cases the final product of the thermolysis process consists of metal oxides

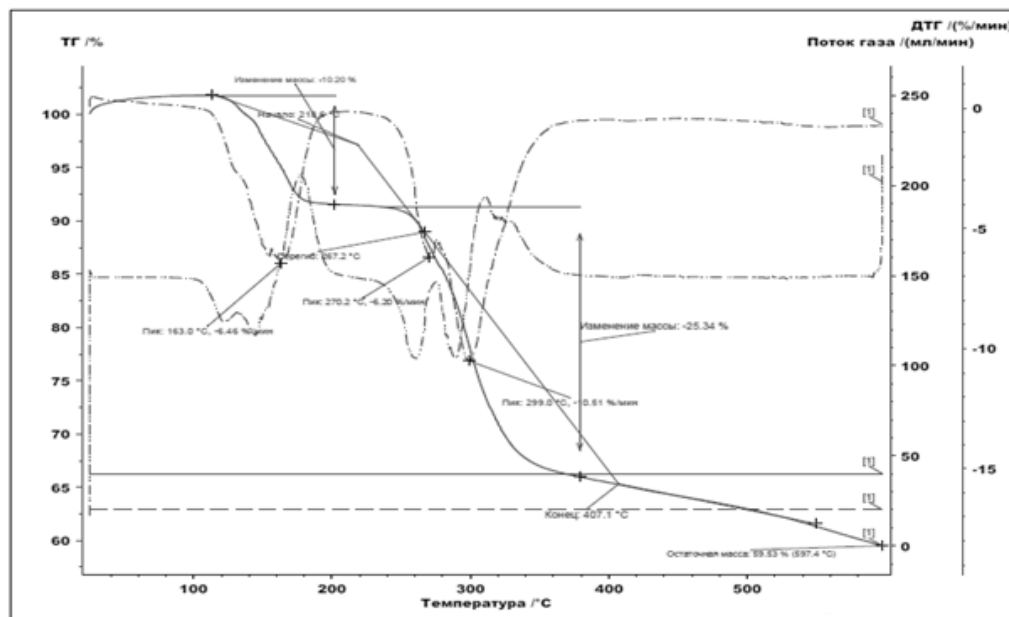


Fig. 1. Thermogravigram complex $[MnL_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$, L – salicylic acid

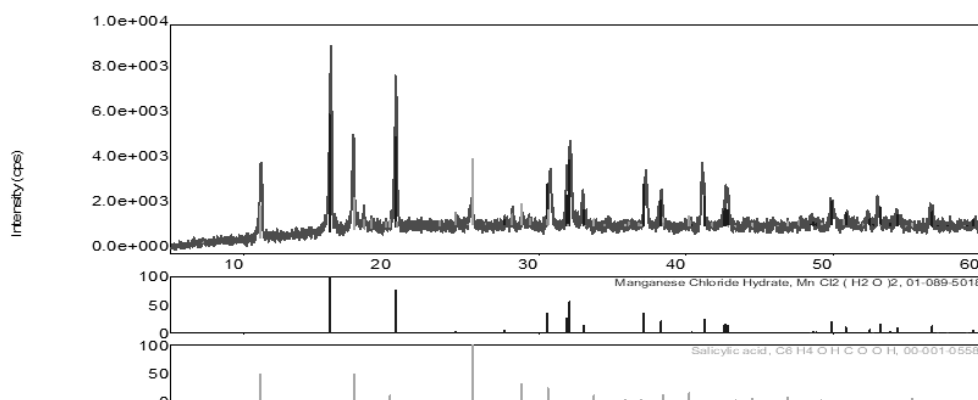


Fig. 2. Diffractogram of the complex $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, L – salicylic acid

X-ray phase analysis

Fig. 2 shows the result of X-ray phase analysis of the synthesis product. The interpretation of the obtained data also confirms the formation of the $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ complex.

Since the parameters of the crystalline cell differ from each other, a coordination complex Mn- salicylic acid was created. Salicylic acid peaks did not appear in Mn- salicylic acid, but almost all complexes were created

UV-VIS spectroscopy

The UV-VIS spectroscopy analysis of 0.01 M of $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ complex in water was made. It is clear from the specimen that the d-d passage is 480–560 nm wavelength (Fig. 3).

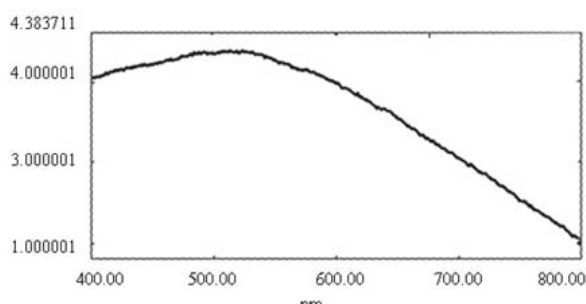


Fig. 3. $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ultraviolet absorption spectrum of 0.01 M solution of complex

The X-band EPR spectrum of Mn (II) complex is obtained at room temperature for the polycrystalline sample and is shown in the EPR spectrum exhibits a broad signal without fine or hyperfine structure the effective g value is found to be 2.04. This signal suggests that dipolar interactions between manganese ions exist. Mn (II) ions belongs to 3d5 electron configuration for ^{55}Mn nucleus, the nuclear spin $I = 5/2$ and hence EPR spectrum of Mn (II) complex at room temperature exhibits a characteristic six line hyperfine splitting. If the symmetry around Mn (II) is distorted due to complexation, the

resonances become anisotropic and a randomly oriented sample may exhibit a broad line. The observed broad signal in the present work suggests that the symmetry around Mn (II) ion in the complex is distorted one.

The results of the investigations showed that in all cases the final product of the thermal decomposition of the complexes is metal oxide. Thus, according to the results of the physicochemical methods used in the work, it is established that the composition and structure of the obtained complexes directly depends on the ratio of the initial products To determine the composition and thermal stability of the complexes under study, we performed elemental analysis, X-ray phase analysis, IR spectral and thermogravimetric analysis

The antiradiation activity of complex Mn(II) with salicylic acid

The antiradiation activity of the complex was checked on irradiated seeds of wheat (Tab. 1). The content of photosynthetic pigments was determined in seedlings.

As can be seen from Tab. 1, seeds treated with MnCl_2 –salicylic acid, have a high germination rate and high activity of photosystems. The complex also had a positive effect on the content of chlorophyll, as well as on the ratio of chlorophyll/A chlorophyll/B. It was revealed that low concentrations of complex positively affect the synthesis of chlorophyll and carotenoids, increase the functional activity of chloroplasts.

Treatment of wheat seeds before irradiation (250 Gy irradiation dose) with aqueous solutions of the complex (solution concentration 0.001%) leads to normalization of the biosynthesis of photosynthetic pigments, helps to eliminate mitotic division anomalies in root hair cells, stimulates reparative mechanisms.

Influence of $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ complex with salicylic acid on the content of chlorophyll and carotenoids in leaves of wheat seedlings of irradiated wheat seeds with 250 Gy gamma radiation (mg/l)

Variants	Germination %	Chlorophyll A (mg/ml)	Chlorophyll B (mg/ml)	Carotenoids (mg/ml)
Control	85	2.04	1.34	0.65
0.001% – $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$				
	94	2.15	1.37	0.75
Irradiated 250 Gy				
Irradiated control	45	1.33	0.54	0.44
Irradiated +0.005% – $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	90	1.97	1.01	0.71
Irradiated +0.001% – $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	87	1.85	0.97	0.63

Литература

References

- Underwood E. J., Suttle N. F. The Mineral Nutrition of Livestock.— New York: CABI Publ., 1999.— 614 p.
- Predieri G., Elviri L., Tegoni M., Zagnoni I., Cinti E., Biagi G., Leonardi G., Ferruzza S. Metal chelates of 2-hydroxy-4-methylthiobutanoic acid in animal feeding: part 2: further characterizations, in vitro and in vivo investigations // *J. Inorg. Biochem.*— 2005.— V.99, №2.— Pp.627-636.
- Bellamy L.J. The Infrared Spectra of Complex Molecules.— N.-Y.: Wiley, 1975.— 299 p.
- Cotton F. A., Goodgame D.M.L., Goodgame M. Absorption Spectra and Electronic Structures of Some Tetrahedral Complexes // *J. Am. Chem. Soc.*— 1962.— V.84, №2.— Pp.167-172.
- Gahramanova Sh.I., Jalaladdinov F.F., Samadova R.A., Abdullayev A.S., Gasimova G.E., Aghayeva A.S., Shamilov E.N., Rashydov N.M. Synthesis and biological activity of manganese (II) complexes with leucine and tryptophan // *Journal of Radiation Researches.*— 2019.— V.6, №1.— Pp.53-59.
- Gahramanova S.I., Jalaladdinov F.F., Munshieva M.K., Khudaverdiev R.A., Hamidov R.H., Abdullaev A.S., Shamilov E.N., Azizov I.V., Gahramanov T.O. Synthesis and Investigation of Complex Compounds of Divalent Manganese, Cobalt and Zinc with Tryptophan and their Biological Activity International // *International Journal of Chemical Sciences.*— 2018.— Pp.138-144.
- Gasimova G.E., Aghayeva A.S., Abdullayev A.S., Shamilov E.N., Qahramanova Sh.I., Jalaladdinov F.F., Hamidov R.H., Azizov I.V. Synthesis and study of the radioprotective properties of a complex of zinc with tryptophan // *Journal of Radiation Researches.*— 2018.— V.5, №2.— Pp.241-246.
- Stone D.L., Smith D.K., Whitwood A.C. Copper amino-acid complexes — Towards encapsulated metal centres // *Polyhedron.*— 2004.— №23.— Pp.1709-1717.
- Alam S.M., Shereen A. Effect of different levels of Zinc and Phosphorus on growth and chlorophyll content of wheat // *Asian J. of Plant Sciences.*— 2002.— №3.— Pp.304-306.
- Mortverdt J.J., Giordano P.M. Availability to com of zinc applied with macro nutrient fertilizers // *Soil. Sc.*— 1969.— №108.— Pp.180-187.
- Underwood E. J., Suttle N. F. [The Mineral Nutrition of Livestock]. New York, CABI Publ., 1999, 614 p.
- Predieri G., Elviri L., Tegoni M., Zagnoni I., Cinti E., Biagi G., Leonardi G., Ferruzza S. [Metal chelates of 2-hydroxy-4-methylthiobutanoic acid in animal feeding: part 2: further characterizations, in vitro and in vivo investigations]. *J. Inorg. Biochem.*, 2005, vol.99, no.2, pp.627-636.
- Bellamy L.J. [The Infrared Spectra of Complex Molecules]. New York, Wiley Publ., 1975, 299 p.
- Cotton F. A., Goodgame D.M.L., Goodgame M. [Absorption Spectra and Electronic Structures of Some Tetrahedral Complexes]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, vol.84, no.2, pp.167-172.
- Gahramanova Sh.I., Jalaladdinov F.F., Samadova R.A., Abdullayev A.S., Gasimova G.E., Aghayeva A.S., Shamilov E.N., Rashydov N.M. [Synthesis and biological activity of manganese (II) complexes with leucine and tryptophan]. *Journal of Radiation Researches*, 2019, vol.6, no.1, pp.53-59.
- Gahramanova S.I., Jalaladdinov F.F., Munshieva M.K., Khudaverdiev R.A., Hamidov R.H., Abdullaev A.S., Shamilov E.N., Azizov I.V., Gahramanov T.O. [Synthesis and Investigation of Complex Compounds of Divalent Manganese, Cobalt and Zinc with Tryptophan and their Biological Activity International]. *International Journal of Chemical Sciences*, 2018, pp.138-144.
- Gasimova G.E., Aghayeva A.S., Abdullayev A.S., Shamilov E.N., Qahramanova Sh.I., Jalaladdinov F.F., Hamidov R.H., Azizov I.V. [Synthesis and study of the radioprotective properties of a complex of zinc with tryptophan]. *Journal of Radiation Researches*, 2018, vol.5, no.2, pp.241-246.
- Stone D.L., Smith D.K., Whitwood A.C. [Copper amino-acid complexes — Towards encapsulated metal centres]. *Polyhedron*, 2004, no.23, pp.1709-1717.
- Alam S.M., Shereen A. [Effect of different levels of Zinc and Phosphorus on growth and chlorophyll content of wheat]. *Asian J. of Plant Sciences*, 2002, no.3, pp.304-306.
- Mortverdt J.J., Giordano P.M. [Availability to com of zinc applied with macro nutrient fertilizers]. *Soil. Sc.*, 1969, no.108, pp.180-187.

Н. В. Чудова (м.н.с.), Н. В. Шакирова (к.х.н., м.н.с.),
Е. В. Кузьмина (к.х.н., зав. лаб.), В. С. Колосницын (д.х.н., проф., зав.лаб.)*

ВЛИЯНИЕ ДИАПАЗОНА ПОТЕНЦИАЛОВ ЗАРЯДА И РАЗРЯДА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ ЕМКОСТЬ НЕФТЯНОГО КОКСА И ГРАФИТА

Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН,
лаборатория новых материалов для электрохимической энергетики, *лаборатория электрохимии
450054, г. Уфа, пр. Октября, 71; e-mail: kuzmina@anrb.ru

N. V. Chudova, N. V. Shakirova, E. V. Kuzmina, V. S. Kolosnitsyn

INFLUENCE OF THE RANGE OF CHARGE AND DISCHARGE POTENTIALS ON THE ELECTROCHEMICAL CAPACITY OF PETROLEUM COKE AND GRAPHITE

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

Изучено влияние потенциала окончания заряда электродов на основе нефтяного кокса и графита на их электрохимическую емкость. Установлено, что разрядная емкость электродов на основе нефтяного кокса линейно уменьшается с 300 до 160 мАч/г(С) с увеличением потенциала, ограничивающего заряд электродов от 10 до 200 мВ отн. Li/Li^+ . Для аналогичных графитовых электродов наблюдается экспоненциальное уменьшение разрядной емкости с 360 до 20 мАч/г(С). Показано, что нефтяной кокс является перспективным сырьем для получения активных материалов отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов с повышенной безопасностью.

Ключевые слова: графит; интеркаляция лития; литий-ионный аккумулятор; нефтяной кокс; отрицательный электрод.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания №12111900148-3.

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) были коммерциализованы в 1991 г. группой компаний Sony and Asahi Kasei teams^{1,2}. В качестве активного материала отрицательного электрода был использован твердый углерод, а положительного — LiCoO_2 ^{1,2}. Позднее твердый углерод был заменен на графит, основной причиной чему была приемлемая удельная емкость (372 мАч/г), а также доступность и низ-

In this work it has been studied how the potential limiting the end of the charge affects discharge capacity of the electrodes based on petroleum coke and graphite. It was found that the discharge capacity of electrodes based on petroleum coke decreases linearly from 300 to 160 mAh/g(C) with the increase in the potential limiting the electrode charge from 10 to 200 mV vs. Li/Li^+ . The discharge capacity of similar graphite electrodes exponential decreases 360 to 20 mAh/g(C). It is shown that petroleum coke is a promising raw material for preparing active materials for negative electrodes of lithium-ion batteries with increased safety.

Key words: graphite; lithium intercalation; lithium-ion battery; negative electrode; petroleum coke.

The work was carried out within the framework of the theme of state assignment No. 12111900148-3.

кий потенциал электрохимической интеркаляции катионов лития относительно металлического литиевого электрода³.

Следует также отметить, что в ряде случаев достоинство графита — низкий потенциал электрохимической интеркаляции лития — становится его существенным недостатком. В процессе зарядно-разрядного циклирования на графитовом электроде накапливаются про-

Дата поступления 27.09.21

дукты деградации электролитных систем, дефекты. Это приводит к увеличению поляризационного сопротивления на графитовом электроде, что в свою очередь приводит к увеличению перенапряжения на электродах вплоть до достижения потенциала электрохимического выделения металлического лития. В этом случае на графитовом электроде образуются мелкодисперсные осадки лития, которые могут приводить к внутреннему замыканию, увеличению скорости восстановительной деградации компонентов электролитных систем. В худших случаях образование дендритов лития может приводить к возгоранию, разгерметизации и даже взрыву аккумуляторной батареи. Необходима разработка активных материалов отрицательного электрода, способных обратно интеркалировать ионы лития при потенциалах, более положительных, чем потенциал осаждения металлического лития. Такие материалы могут быть созданы на основе структурно-неупорядоченных углеродов.

Электрохимическая интеркаляция катионов лития в структурно-неупорядоченные углероды, в том числе и коксы, осуществляется в диапазоне потенциалов 1.5–0 В относительно литиевого электрода сравнения⁴. Мы считаем, что интеркаляцию катионов лития можно остановить при более высоких величинах потенциалов, например 0.1 или 0.2 В, чтобы увеличение поляризационного сопротивления не приводило к достижению потенциалов электрохимического осаждения металлического лития. Таким образом, использование структурно-неупорядоченных углеродов может позволить избежать проблемы образования мелкодисперсных осадков лития.

Нефтяной кокс (НК) является крупнотоннажным продуктом вторичной переработки нефти. Он доступен, относительно дешев. Нефтяные коксы относятся к мягким (soft) углеродам. Мягкие углероды — это неупорядоченные углероды, содержащие центры кристалличности, расположенные под углом друг к другу. При высокотемпературной обработке (2500–3000 °C) мягкие углероды приобретают упорядоченную структуру, т.е. графитизируются.

Ранее было показано, что нефтяные коксы могут быть использованы в качестве материалов отрицательных электродов ЛИА^{5–7}. Однако влияние диапазона потенциалов циклирования нефтяного кокса на его удельные характеристики в литературных источниках не освещено. Поэтому с целью разработки дешевого, доступного и безопасного материала для отрицательных электродов литий-ионных ак-

кумуляторов нами было исследовано влияние потенциала окончания заряда углеродных электродов на их характеристики на примере нефтяного кокса и графита.

Материалы и методы исследования

Нефтяной кокс электродный НК (ТУ 0258-098-00151807-98 с изм. 1-4, ТУ 38.1011320-90 с изм. 1-4 Новоуфимский НПЗ г. Уфа, Россия) подвергали термической обработке в собственных парах, выдерживая образцы при 1000 °C в течение 10 ч в закрытом керамическом тигле, заполненном углеродом на 2/3 от его объема. Скорость нагрева составляла 10 °C/мин. При достижении заданной температуры образец выдерживали в течение 10 ч, затем выключали нагрев, не открывая тигель, переносили его в эксикатор для охлаждения до комнатной температуры.

Графит (*Dianshi*, Китай) использовали без предварительной обработки.

Все эксперименты проводили в двухэлектродных дисковых разборных ячейках типа *Swagelock cell*[®]. Давление поджима электродного блока составляло 0.3 кг/см².

Углеродные электроды представляли собой слой смеси, состоящей из 94% мас. активного материала (нефтяной кокс или графит), 1% мас. сажи (*Super P*, Китай) и 5% мас. связующего LA-132 (Китай), нанесенного на медную фольгу толщиной 16 мкм. Содержание НК или графита в электродах составляло 5.7 мг/см².

Литиевые электроды изготавливали из металлической литиевой фольги толщиной 100 мкм (*China Lithium Energy Ltd.*, Китай).

В качестве сепаратора использовали 2 слоя нетканого полипропилена и 1 слой микропористого полипропилена *Celgard*[®] 3501.

В качестве электролита был использован 1М раствор LiPF₆ в смеси диметилкарбоната (DMC), этилметилкарбоната (EMC) и этиленкарбоната (EC) (20:45:20 % мас. соответственно) с добавкой винилкарбоната (VC, 1%). Количество электролита в ячейках составляло 30 мкл/см².

Все операции по сборке электрохимических ячеек выполняли в перчаточном боксе в атмосфере сухого воздуха (содержание воды не превышало 2 ppm).

После сборки все электрохимические ячейки выдерживали при 30 °C в течение 1 ч до установки на циклирование. Точность стабилизации температуры составляла ±0.1 °C.

Гальваностатическое зарядно-разрядное циклирование осуществляли с помощью батарейного тестера BCS-800 (*BioLogic*, Франция).

Условия циклирования ячеек. Потенциал заряда электродов на основе графита или нефтяного кокса в литий-углеродных ячейках ограничивали в диапазоне между 10 и 200 мВ. Потенциал окончания разряда во всех экспериментах составлял 1000 мВ отн. Li/Li^+ . Плотность тока 33 мА/г(С). Температура циклирования составляла 30 ± 0.1 °С.

Результаты и их обсуждение

Формы зарядно-разрядных кривых (рис. 1) электродов на основе нефтяного кокса отличаются от форм аналогичных кривых для графита и подобны зарядно-разрядным кривым электродов на основе структурно-неупорядоченных углеродов ².

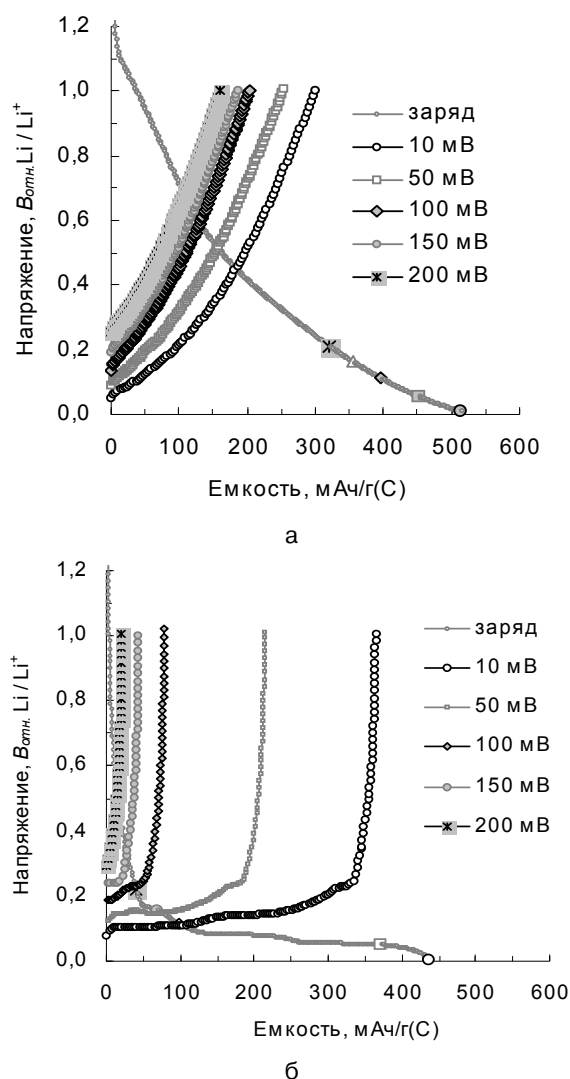
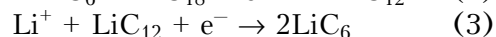
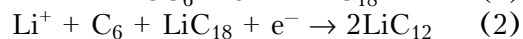
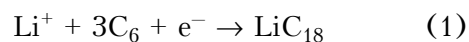


Рис. 1. Зарядные и разрядные кривые литий-углеродных полу-ячеек на 1 цикле. В легенде указан потенциал окончания заряда ячеек. На зарядных кривых соответствующими точками отмечены потенциалы окончания заряда. Активный материал углеродного электрода: а — нефтяной кокс; б — графит

Потенциал ячеек плавно уменьшается при заряде электродов на основе нефтяного кокса. Примерно при 500 мВ наблюдается слабо выраженный перегиб. Разрядные кривые электродов на основе НК подобны зарядным: происходит плавное увеличение потенциала с перегибом около 200 мВ.

Остановка заряда электродов на основе НК при достижении потенциалов 10–200 мВ отн. Li/Li^+ приводит к увеличению потенциала начала разряда электродов и уменьшению электрохимических емкостей. Следует отметить, что все потенциалы окончания заряда 10–200 мВ находятся в конце зарядной кривой электродов на основе НК. Форма зарядно-разрядных кривых электродов на основе НК не изменяется с изменением потенциала окончания заряда. Разрядная емкость электродов на основе НК линейно уменьшается с увеличением потенциала окончания заряда (рис. 2а).

Форма зарядной кривой электродов на основе графита классическая. В начале заряда графитовых электродов происходит восстановление примесей, содержащихся в электролитном растворе и сорбированных в электроде. Этому процессу соответствует резкое снижение напряжения на начальном участке зарядной кривой. Разрядная емкость этого участка составляет примерно 50 мАч/г(С). По достижению примерно 0.2В отн. Li/Li^+ наблюдается небольшая площадка, соответствующая восстановлению компонентов электролитной системы с формированием защитного слоя твердого электролита на поверхности графита. Длина площадки составляет примерно 30–40 мАч/г(С). При продолжении заряда графитового электрода на зарядной кривой наблюдаются три площадки примерно при 80, 50 и 10 мВ отн. Li/Li^+ , соответствующие электрохимической интеркаляции катионов лития в кристаллическую решетку графита (уравнения 1–3).



Изменение потенциала окончания заряда графитового электрода оказывает более сильное влияние как на форму зарядно-разрядных кривых, так и на величину емкостей, чем для электродов на основе нефтяного кокса (рис. 1б). Ограничение потенциала заряда в диапазоне потенциалов 10–200 мВ приводит к экспоненциальному уменьшению разрядной емкости графитовых электродов (рис. 2а). Это

можно объяснить следующим образом: наличие площадок (примерно при 10, 50 и 80 мВ) на зарядных кривых графитовых электродов приводит к тому, что ограничивающие заряд потенциалы 100, 150 и 200 мВ приходятся на начало зарядной кривой, а 50 и 10 мВ — ее конец (рис. 16).

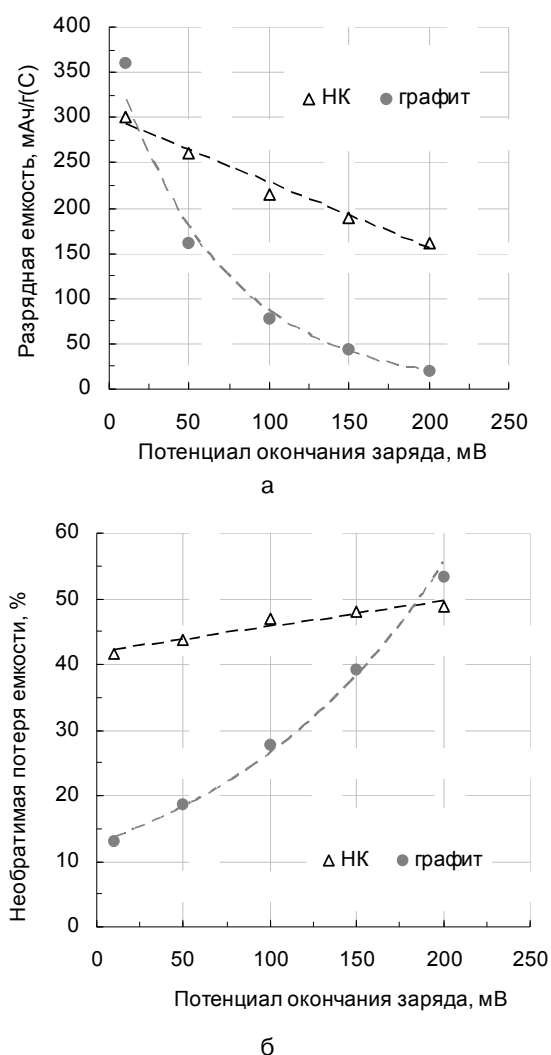


Рис. 2. Влияние величины напряжения окончания заряда литий-углеродных ячеек на величины разрядной емкости (а) и необратимой потери емкости (б) на 1-ом цикле. В легенде указан активный материал углеродного электрода

Известно, что на первом зарядно-разрядном цикле на начальных этапах заряда графитовых или коксовых электродов происходит восстановление компонентов электролитной системы и из продуктов восстановления формируется защитный барьерный слой твердого электролита (SEI), препятствующий со-интеркаляции молекул растворителя в углероды с катионами лития. На этот процесс необратимо затрачивается некоторое количество электричества, которое называется необратимой потерей емкости. Обычно ее выражают в процентах от зарядной емкости и рассчитывают как

отношение разницы зарядной и разрядной емкостей к зарядной емкости на 1 цикле.

Зависимость необратимой потери емкости от потенциала окончания заряда (рис. 2б) для электродов на основе нефтяного кокса увеличивается линейно с увеличением потенциала окончания заряда, а для графитовых электродов — экспоненциально. Это может быть объяснено следующим.

Формирование SEI происходит на начальных этапах заряда электродов. В условиях наших экспериментов (ограничение потенциала заряда до 200 мВ) формирование SEI завершается полностью и на этот процесс затрачивается примерно одинаковое количество электричества (необратимая емкость). Увеличение потенциала, ограничивающего заряд электродов, до 200 мВ уменьшает зарядную емкость. В величину зарядной электрохимической емкости входят необратимая емкость и емкость, соответствующая количеству катионов лития, которые обратимо интеркалируют в углероды. При разряде углеродных электродов происходит деинтеркаляция катионов лития, количество которых определяет разрядную емкость. Разрядная емкость графитовых электродов экспоненциально уменьшается с увеличением потенциала окончания заряда (рис. 2а).

Увеличение величины потенциала, ограничивающего заряд электродов на основе нефтяного кокса, с 10 до 200 мВ отн. Li/Li^+ приводит к линейному уменьшению разрядной емкости с 300 до 160 мАч/г(C) и увеличению необратимой потери емкости с 40 до 50 %. Для аналогичных графитовых электродов наблюдается экспоненциальное уменьшение разрядной емкости с 360 до 20 мАч/г(C) и экспоненциальное увеличение необратимой потери емкости с 13 до 53 %.

Исследования показали, что повышение безопасности литий-ионных аккумуляторов путем предотвращения электрохимического выделения металлического лития возможно, используя нефтяной кокс в качестве активного материала отрицательного электрода и ограничивая потенциал окончания его заряда порядка 100 мВ отн. Li/Li^+ .

Таким образом, нефтяной кокс является перспективным сырьем для получения активных материалов отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов с повышенной безопасностью. Однако с целью снижения необратимой потери емкости и улучшения электрохимических характеристик углеродных материалов на основе нефтяного кокса необходимы углубленные исследования.

Литература

1. Reddy M.V., Mauger A., Julien C.M., Paolella, Zaghib K. Brief History of Early Lithium-Battery Development // *Materials*.— 2020.— V.13, №8.— Pp.1875-1884.
2. Broussely M., Biensan P., Simon B. Lithium insertion into host materials: the key to success for Li ion batteries // *Electrochimica Acta*.— 1999.— V.45, №1-2.— Pp.3-22
3. Liu Y., Li W., Zhou X. An Overview of Stretchable Strain Sensors from Conductive Polymer Nanocomposites // *RSC Adv.*— 2019.— V.9.— Pp.11710-11730.
4. Moshtev R.V., Zlatilova P., Puresheva B., Manev V. Material balance of petroleum coke/ LiNiO₂ lithium-ion cells // *J. Power Sources*.— 1995.— T.56, №2.— Pp.137-144.
5. Чуриков А.В., Гридина Н.А., Чурикова Н.В., Солопова Т.А., Форостяный С.А., Левин Ф.Ю. Разработка углеродного материала для отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора // *Электрохимическая энергетика*.— 2001.— Т.1, №3.— С.9-16.
6. Alcantara R., Lavela P., Ortiz G.F., Tirado J. L., Stoyanova R., Zhecheva E., Jimenez-Mateos. Modification of Petroleum Coke for Lithium-Ion Batteries by Heat-Treatment with Iron Oxide // *J. Electrochem. Soc.*— 2004.—V.151, №12.— Pp.A2113-A2119.
7. Concheso A., Santamaria R., Menendez R., Jimenez-Mateos J. M., Alcantara R., Ortiz G. F., Lavela P., Tirado J. L. Effect of oxidation on the performance of low-temperature petroleum cokes as anodes in lithium ion batteries // *J Appl. Electrochem.*— 2009.— V.39.— Pp.899-906.

References

1. Reddy M.V., Mauger A., Julien C.M., Paolella, Zaghib K. [Brief History of Early Lithium-Battery Development]. *Materials*, 2020, vol.13, no.8, pp.1875-1884.
2. Broussely M., Biensan P., Simon B. [Lithium insertion into host materials: the key to success for Li ion batteries]. *Electrochimica Acta*, 1999, vol.45, no.1-2, pp.3-22.
3. Liu Y., Li W., Zhou X. [An Overview of Stretchable Strain Sensors from Conductive Polymer Nanocomposites]. *RSC Adv.*, 2019, vol.9, pp.11710-11730.
4. Moshtev R.V., Zlatilova P., Puresheva B., Manev V. [Material balance of petroleum coke/ LiNiO₂ lithium-ion cells]. *J. Power Sources*, 1995, vol.56, no.2, pp.137-144.
5. Churikov A.V., Gridina N.A., Churikova N.V., Solopova T.A., Forostianyi S.A., Levin F.Yu. *Razrabotka uglerodnogo materiala dlya otritsatel'nogo elektroda litiy-ionnogo akkumulyatora* [Development of a carbon material for the negative electrode of a lithium-ion battery]. *Elektrokhimicheskaya energetika* [Electrochemical power engineering], 2001, vol.1, no.3, pp.9-16.
6. Alcantara R., Lavela P., Ortiz G.F., Tirado J. L., Stoyanova R., Zhecheva E., Jimenez-Mateos. [Modification of Petroleum Coke for Lithium-Ion Batteries by Heat-Treatment with Iron Oxide]. *J. Electrochem Soc.*, 2004, vol.151, no.12, pp.A2113-A2119.
7. Concheso A., Santamaria R., Menendez R., Jimenez-Mateos J. M., Alcantara R., Ortiz G. F., Lavela P., Tirado J. L. [Effect of oxidation on the performance of low-temperature petroleum cokes as anodes in lithium ion batteries]. *J Appl. Electrochem.*, 2009, vol.39, pp.899-906.

Р. Р. Даминев (д.т.н., проф.), М. Х. Курбангалеева (к.т.н., доц.)

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ФОСФОГИПСА

Филиал Уфимского государственного нефтяного технического университета в г. Sterlitamak,
кафедра общей химической технологии
453100, г. Sterlitamak, пр. Октября, 2; e-mail: mhk2014@bk.ru

R. R. Daminev, M. Kh. Kurbangaleeva

EXTRACTION OF RARE EARTH ELEMENTS FROM PHOSPHOGYPSUM

Ufa State Petroleum Technological University, Branch in the Sterlitamak
2, Prospekt Oktyabrya Str., 453100, Sterlitamak, Russia; e-mail: mhk2014@bk.ru

Фосфогипс является крупнотоннажным отходом производства фосфорной кислоты серно-кислотным способом. Данный отход содержит ряд ценных компонентов, таких, как кальций, стронций, редкоземельные элементы (РЗЭ). Авторами предложен метод переработки фосфогипса, позволяющий извлечь ценные продукты и при этом уменьшить количество отходов при производстве фосфорной кислоты, что является весьма актуальной задачей. Авторами исследована возможность извлечения редкоземельных металлов путем обработки фосфогипса разбавленной серной кислотой, нейтрализации экстракта и последующего осаждения целевого продукта насыщенным раствором щавелевой кислоты. По данным анализа, содержание редкоземельных элементов в полученном экстракте составляет 32.2%.

Ключевые слова: гипсовое вяжущее; редкоземельные элементы; серная кислота; фосфогипс; щавелевая кислота.

В передовых странах роль техногенного сырья становится все более значимой. Так, например, в Японии 90% отходов перерабатывается в полезные продукты, в Западной Европе — около 70%. Переработка хвостов и отвалов в химической промышленности становится во всем мире первостепенной задачей, поскольку их скопления достигли определенных критических величин. Известно, что сырьевая база для многих отраслей химической промышленности истощается и все актуальнее становится вопрос вовлечения в производство как сырья с низким содержанием полезных компонентов,

Phosphogypsum is a large-tonnage waste from the production of phosphoric acid by the sulfuric acid method. This waste contains a number of valuable components, such as calcium, strontium, rare earth elements (REE). When processing this waste, in which it is possible to extract the target products and at the same time reduce the amount of waste in the production of phosphoric acid, is a very urgent task. The authors investigated the method of extraction of rare earth metals. According to the results of laboratory studies, the content of rare earth elements in samples after acid treatment of phosphogypsum is 32.2%.

Key words: gypsum binder; oxalic acid; phosphogypsum; rare earth elements; sulphuric acid.

так и отходов производств. Следует принять во внимание, что отходы производства ложатся мертвым грузом на себестоимость продукции предприятий и рожают часто ряд трудно решаемых проблем. Все вышесказанное касается и фосфогипса — крупнотоннажного отхода производства фосфорной кислоты серно-кислотным способом.

В настоящее время в мире накоплено значительное количество фосфогипса (сульфат кальция с примесями), который является отходом производства фосфорной кислоты и фосфорных удобрений по так называемой «мокрой» технологии¹. Фосфогипс, прежде всего, вследствие загрязненности фосфатными, фто-

Дата поступления 27.08.21

ристыми и другими соединениями, не находит непосредственной полной утилизации путем переработки в необходимые продукты и накапливается в значительных количествах на специальных полигонах складирования. Большая часть фосфогипса размещается в отвалах на долгосрочное хранение из-за слабой радиоактивности.

Влияние отвалов на загрязнение водной среды обусловлено выщелачиванием компонентов фосфогипса в процессе хранения на открытых площадках ². Формирование стоков на сухих отвалах связано как с выпадением атмосферных осадков, так и с потерей воды под действием гидравлических сил. Сточные воды, образующиеся на склонах отвалов, при выпадении атмосферных осадков, содержат до 3–4 г/л P_2O_5 , что в сотни раз выше естественного содержания фосфорного аниона в поверхностных водах.

Фосфогипс — это практически неиспользуемый побочный продукт производства фосфорной кислоты сернокислотным методом содержит ряд ценных компонентов, таких, как кальций, стронций, редкоземельные элементы (РЗЭ). Кальций в виде карбоната кальция в больших количествах применяется в бумажной промышленности, в виде оксида — в нефтехимии, сахарной промышленности. Стронций используется для получения ферритов, огнеупоров. В России в настоящее время отсутствуют эксплуатируемые месторождения стронциевых руд, соли стронция в небольших количествах получают при азотнокислотной переработке апатита.

В настоящее время основными поставщиками редкоземельной продукции в Россию являются Китай и Казахстан. После распада СССР единственным источником РЗЭ остался лопаритовый концентрат, служащий сырьем при получении ниобия и тантала. Однако мощности по переработке лопаритового концентрата могут удовлетворить потенциальные потребности в редкоземельных элементах наполовину. Кроме того, следует принимать во внимание, что используемый в настоящее время лопаритовый концентрат из-за радиоактивности (содержит в своем составе уран, радий), требует при его переработке повышенных мер радиологической безопасности. Это требует

дополнительных расходов, и как следствие, приводит к увеличению себестоимости редкоземельной продукции.

Согласно проекту ТУ, разработанному НИУИФом, содержание всех экологически контролируемых элементов в фосфогипсе, в том числе и радиоактивных, не превышает кларкового значения, то есть общий уровень радиоактивности сопоставим с фоном. Следует также отметить, что в сумме редкоземельных элементов, выделенных из фосфогипса, содержатся наиболее ценные редкоземельные элементы средней группы (тербий, иттербий, эрбий, диспрозий), которых нет в лопаритовом концентрате. Традиционные области использования неразделенных смесей редкоземельных элементов: металлургия (производство высокопрочного чугуна, низколегированных сталей), нефтехимия (катализаторы крекинга нефти), производство специального стекла и керамики.

Поэтому обоснование возможности использования фосфогипса (отхода производства фосфорных удобрений) для извлечения редкоземельных элементов является актуальной задачей.

Материалы и методы исследования

Для исследования использовали отход производства фосфорных удобрений ОАО «Мелеузовские минеральные удобрения» следующего состава (табл. 1).

Опыты по извлечению редкоземельных элементов из отходов производства фосфорных удобрений ОАО «Мелеузовские минеральные удобрения» проводили в лабораторных условиях. Для этого в стакан емкостью 500 мл, помещали 50 г фосфогипса, высушенного при температуре 110–120 °С, добавляли 200 мл раствора серной кислоты марки х.ч., разбавленного 1:15 по объему и перемешивали магнитной мешалкой в течение 15 мин. Отмывку серной кислотой пробу отфильтровывали и несколько раз промывали дистиллированной водой.

Полученный фильтрат объединяли, нейтрализовали 15%-ным раствором аммиака с массовой долей до pH 1–2,5 и РЗЭ осаждали насыщенным раствором щавелевой кислоты.

Таблица 1

Химический состав отхода производства фосфорных удобрений

Компоненты	CaO	SO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	SrO	ΣРЗЭ	H ₂ O
Массовая доля, % мас.	28.7	39.8	0.011	0.28	0.53	0.64	2.2	0.56	27.8

Полученную суспензию перемешивали магнитной мешалкой в течение 30 мин, затем осадок отделяли от маточного раствора, промывали дистиллированной водой, сушили при температуре 120 °С и прокаливали при температуре 850 °С. Полученный в количестве 5.0–5.5 г осадок анализировали на содержание редкоземельных элементов. Содержание редкоземельных элементов в полученном осадке определяли на энергодисперсионном флуоресцентном рентгеновском спектрометре EDX-720.

Результаты анализов приведены в табл. 2.

Результаты и обсуждение

Таблица 2
Содержание РЗЭ в усредненной пробе из трех анализируемых образцов

№ п/п	Компоненты	Содержание, % мас.
1	Sc ₂ O ₃	11.665
2	Y ₂ O ₃	-
3	La ₂ O ₃	2.349
4	CeO ₂	5.787
5	Pr ₆ O ₁₁	0.787
6	Nd ₂ O ₃	7.880
7	Sm ₂ O ₃	2.473
8	Eu ₂ O ₃	0.018
9	Gd ₂ O ₃	1.148
10	Dy ₂ O ₃	-
11	Ho ₂ O ₃	0.023
12	Er ₂ O ₃	0.034
13	Tm ₂ O ₃	0.005
14	Yb ₂ O ₃	0.018
15	Lu ₂ O ₃	0.001
Σ оксидов РЗЭ		32.188

Как видно из результатов анализа, в результате сернокислотной экстракции происходит практически полное извлечение содержащихся в фосфогипсе РЗЭ.

Редкоземельную продукцию переработки отхода производства фосфорных удобрений следует рассматривать как полупродукт и сырье для дальнейшей переработки на предприятиях МинАтома (Чепецкий механический завод, Сибирский химический комбинат, Пышминский опытный завод (Уралредмет), Подольский опытный химико-металлургический завод.

Отмытый раствором серной кислоты отход производства фосфорных удобрений нейтрализовали суспензией гидроксида кальция до pH=8, и высушивали в сушильном шкафу при температуре 170°С.

После отделения редкоземельных элементов отход производства фосфорных удобрений предлагается использовать в качестве строительных материалов.

Литература

1. Мещеряков Ю.Г., Федоров С.В. Промышленная переработка фосфогипса.— СПб: Стройиздат, 2007.— 104 с.
2. Шершнева О.В. Оценка воздействия отходов фосфогипса на компоненты окружающей среды // Экологический вестник.— 2016.— №2 (36).— С.97-103.

References

1. Meshcheryakov Yu. G., Fedorov S. V. *Promyshlennaya pererabotka fosfogipsa* [Industrial processing of phosphogypsum]. St. Petersburg, Stroyizdat Publ., 2007, 104 p.
2. Shershnev O. V. *Otsenka vozdeystviya otkhodov fosfogipsa na komponenty okruzhayushchey sredy* [Assessment of the impact of phosphogypsum waste on environmental components]. *Ekologicheskiy vestnik* [Ecological Bulletin], 2016, no.2 (36), pp.97-103.

А. Ф. Ахметов (д.т.н., проф., зав. каф.), М. Ю. Доломатов (д.х.н., проф.),
Д. З. Бурангулов (асп.), В. П. Запорин (к.т.н., доц.), Д. Ф. Осипенко (асп.)

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ТЕРМОЛИЗА ВАКУУМНОГО ОСТАТКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

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

A. F. Akhmetov, M. Yu. Dolomatov, D. Z. Burangulov, V. P. Zaporin, D. F. Osipenko

FEATURES OF THE KINETICS OF THE VACUUM RESIDUE THERMOLYSIS OF CATALYTIC CRACKING

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

Исследованы особенности макрокинетики термоллиза углеводородных систем на примере взятого в качестве сырья вакуумного остатка каталитического крекинга. Процесс проводили в кварцевом ампульном микрореакторе. Полученные в ходе эксперимента данные были обработаны с помощью уравнения Авраами-Ерофеева и уравнения первого порядка. Также был обнаружен компенсационный эффект, который заключается в симбатной зависимости энергии активации от предэкспоненты k_0 . Полученные результаты могут найти применение в моделировании промышленных термодеструктивных процессов получения светлых нефтепродуктов из тяжелого углеводородного сырья.

Ключевые слова: вакуумный остаток; висбрекинг; деструктивные процессы; замедленное коксование; кинетика; термоллиз; эффективная константа скорости.

Исследование кинетики термоллиза в условиях высоких температур (400–500 °С) важно для изучения процесса коксования и крекинга высококипящих нефтяных фракций и остатков. Знание кинетических характеристик позволяет оптимизировать работу реакторов замедленного коксования и висбрекинга.

Несмотря на большое количество работ в области исследования кинетики термических превращений, процессы термоллиза различных видов сырья изучены недостаточно. Известно, что макрокинетика процессов термоллиза нефтяных остатков подчиняется с высокой точностью уравнению кинетики первого порядка (1):

Дата поступления 20.09.21

This article reflects the features of the macrokinetics of thermolysis of hydrocarbon systems on the example of a vacuum residue of catalytic cracking taken as a raw material. The process was carried out in a quartz ampoule microreactor. The data obtained during the experiment were processed using the Avraami-Erofeev equation and a first-order equation. A compensatory effect was also discovered, which consists in the symbate dependence of the activation energy on the pre-exponential factor k_0 . The results obtained can find application in modeling industrial thermdestructive processes for obtaining light petroleum products from heavy hydrocarbon raw materials.

Key words: delayed coking; destructive processes; effective rate constant; kinetics; thermolysis; vacuum residue; visbreaking.

$$\frac{dC}{dt} = kC,$$

где C — выход летучих продуктов термоллиза.

Такое уравнение описывает кинетику накопления газообразных продуктов и твердого (коксового) остатка процессов термоллиза¹. Важно отметить, что несмотря на высокие температуры, эффективные константы скорости имеют значения 10^{-3} – 10^{-2} мин⁻¹. Такой парадокс объясняется авторами^{2–4} лимитирующей диффузионной стадией процесса, которая наблюдается в жидких и твердых фазах.

Диффузионное торможение процесса обусловлено медленной стадией диффузии образующихся в процессе термоллиза продуктов деструкции — молекулярных органических соединений. Низкая скорость образования твердого углеводородного продукта (кокса) также обусловлена диффузионным торможением процесса сближения молекул для осуществления реакций термоконденсаций. В результате эффективная константа, которая характеризует кинетику процесса в целом, имеет небольшие значения ⁵.

В исследовании ⁶ показано, что кинетика термоллиза углеводородного сырья подчиняется уравнению типа Авраами-Ерофеева (2):

$$C = C_0 e^{-kt^n}, \quad (2)$$

где C_0 , C — количество одного из компонентов системы в начальных и текущий момент времени соответственно, % мас.;

k — эффективная константа, которая не изменяется при переходе из одного состояния в другое, мин⁻¹;

n — безразмерная константа, характеризующая нестационарность процесса.

Авторами ⁶ показано, что термоллиз многокомпонентных углеводородных сред из бесконечного числа компонентов подчиняется цепочке нестационарных марковских событий (3):

$$g(1) \xrightarrow{p_1} g(2) \xrightarrow{p_2} g(3) \xrightarrow{p_3} \dots \xrightarrow{p_{i-1}} g(i) \xrightarrow{p_i} g(i+1), \quad (3)$$

где $g(i)$ — любое физико-химическое свойство системы, которое изменяется во времени;

i — номер состояния системы.

В нашем случае система состоит из бесконечного числа компонентов, поэтому вероятность превращения отдельного компонента сравнительно мала. Из теории случайных процессов известно, что такие процессы описываются распределением Пуассона (4):

$$f(\beta; k') = \frac{(k' \cdot t)^\beta}{\beta!} e^{-k't}, \quad \beta = 1; 2; 3; \dots, \quad (4)$$

где $f(\beta; k')$ — вероятность появления β независимых событий в данном интервале времени t , когда события происходят с постоянной интенсивностью k' ;

t — интервал времени превращения, мин;

k' — характеристика интенсивности процесса, которая в многокомпонентной системе отражает эффективную константу скорости, мин⁻¹.

Эффективную константу скорости можно выразить в виде уравнения Аррениуса (5):

$$k' = k_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}, \quad (5)$$

где k_0 — эффективная предэкспонента процесса термоллиза, мин⁻¹;

E_a — эффективная энергия активации процесса термоллиза, кДж/моль.

Целью данной работы является уточнение кинетических закономерностей, характерных для гидроочищенных газойлей каталитического крекинга (фракции с температурой кипения от 200 °С). Физико-химические свойства газойлей приведены в табл. 1.

Таблица 1
Физико-химические свойства газойлей каталитического крекинга

Наименование показателя	Значение
Плотность	1.0607
Содержание серы, % мас.	0.18
Коксуемость, % мас.	0.055
Температура начала кипения (н.к.)	209
Групповой углеводородный состав, %:	
- парафино-нафтеновые	18.4
- ароматические, в т.ч.:	60.5
- легкие	2.7
- средние	3.8
- тяжелые	54.0
- смолы, в т.ч.:	10.6
- I	4.0
- II	6.6
- асфальтены	10.5
Вязкость, сСт, при:	
50 °С	48.3
80 °С	11.0

Экспериментальная часть

Исследование термоллиза проводили на лабораторной установке в стеклянной ампуле емкостью 70 мл в теплоизолированной печи (рис. 1) в течение 0.5–4.0 ч при температуре 450–500 °С и атмосферном давлении.

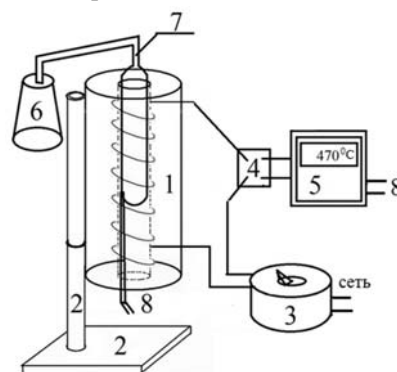


Рис. 1. Схема лабораторной установки УКТН для коксования тяжелых нефтяных остатков: 1 — реактор и печь коксования; 2 — кронштейн крепления печи; 3 — понижающий трансформатор ЛАТР; 4 — реле переключатель; 5 — контроллер регулировки температуры; 6 — приемная емкость для дистиллята; 7 — емкость для загрузки сырья коксования; 8 — термопара

Отбор газов проводился с интервалом 30 мин. Результаты кинетического эксперимента показаны на рис. 2.

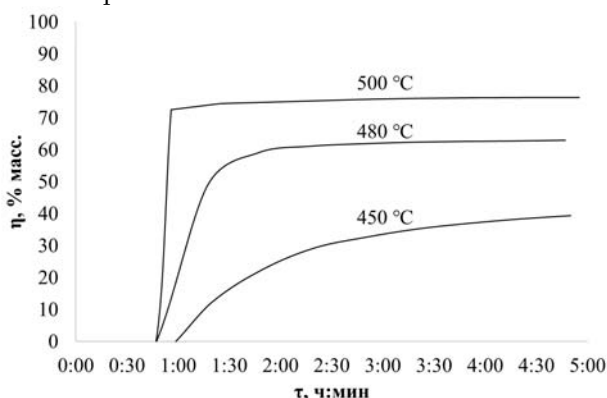


Рис. 2. Кинетика выхода летучих веществ

Результаты и их обсуждение

По результатам эксперимента были определены кинетические и термодинамические параметры процесса (расчет в программе *MS Excel*). Результаты расчета приведены в табл. 2. Очевидно, что уравнение первого порядка показывает более достоверные результаты зависимости выхода летучих веществ от времени процесса с наименьшей погрешностью при трех температурных режимах.

Аналогичные расчет и сравнение основных статистических показателей были выполнены и для твердой фазы (табл. 3).

Из данных табл. 3 можно сделать вывод о том, что кинетика твердой фазы также наибо-

лее достоверно описывается уравнением первого порядка.

На основании полученных кинетических и термодинамических данных был обнаружен компенсационный эффект (рис. 3), выраженный в сильной линейной зависимости энергии активации от натурального логарифма предэкспоненциального множителя k_0 .

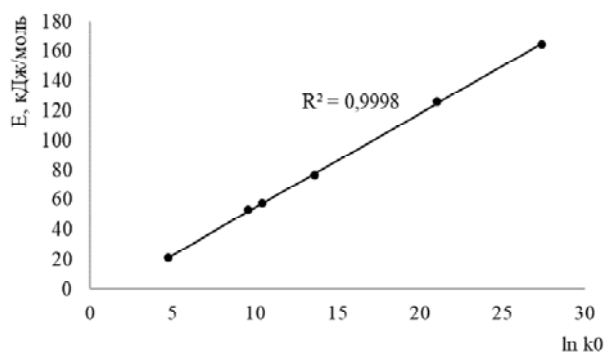


Рис. 3. Компенсационный эффект выражающих симбатную зависимость эффективных энергий активаций (E) и предэкспоненты (k_0) при термоллизе вакуумного остатка каталитического крекинга

Возрастание энергии активации по мере увеличения аррениусовской предэкспоненты связано с тем, что возрастают и структурные затруднения для реализации реакции из-за вязкости среды и снижения реакционной способности компонентов.

Таблица 2

Результаты расчета кинетических и термодинамических параметров процесса термоллиза для летучих веществ

Температура $t, ^\circ\text{C}$	Время τ , мин	Кинетическая константа k	Энергия активации E , кДж/моль	$\ln k_0$	Константа n	Средняя абсолютная ошибка	Средняя относительная ошибка, %
По уравнению Авраами-Ерофеева							
450	90	1.02694	125.763	21.03003	0.26765	0.61	2.79
	240	2.29174	57.449	10.42666	0.08687	0.34	0.97
480	60	3.05809	164.559	27.41595	0.07000	0.19	0.35
	120	3.81229	76.747	13.6032	0.01663	0.11	0.19
	240	4.01100	-	-	0.00593	0.04	0.07
500	30	3.80924	53.120	9.60688	0.02945	2.72	4.59
	90	4.16352	21.314	4.74445	0.00834	0.05	0.07
	240	4.26533	-	-	0.00301	0.07	0.09
По уравнению первого порядка							
450	90	0.01243	-	-	1	6.94	29.29
	240	0.00184	-109.398	-24.57326	1	3.92	10.69
480	60	0.00633	-101.764	-21.32544	1	4.15	7.40
	120	0.00070	-145.743	-30.55565	1	0.93	1.52
	240	0.00012	-	-	1	0.42	0.68
500	30	0.01382	188.840	25.11611	1	11.33	17.45
	90	0.00059	-41.346	-13.87195	1	0.93	1.24
	240	0.00007	-	-	1	0.43	0.57

**Результаты расчета кинетических и термодинамических параметров
процесса термоллиза для твердой фазы**

Температура $t, ^\circ\text{C}$	Время τ , мин	Кинетическая константа k	Энергия активации E , кДж/моль	$\ln k_0$	Константа n	Средняя абсолютная ошибка	Средняя относительная ошибка, %
По уравнению Авраами-Ерофеева							
450	90	5.22973	-20.619	-1.73723	-0.04514	0.46	0.57
	240	5.05835	-29.317	-3.25834	-0.03824	0.13	0.20
480	60	5.27226	1.222	1.85767	-0.08471	0.40	0.88
	120	4.16839	-29.182	-3.23606	-0.0285	0.10	0.25
	240	3.83995	-	-	-0.01125	0.04	0.11
500	30	4.08826	-61.512	8.16778	-0.04681	3.95	9.85
	90	3.68865	-29.571	-3.29821	-0.03127	0.05	0.20
	240	3.39153	-	-	-0.01285	0.07	0.28
По уравнению первого порядка							
450	90	0.00348	169.342	22.43102	1	9.52	12.61
	240	0.00099	47.375	0.90687	1	5.79	9.10
480	60	0.00763	118.390	14.04417	1	5.89	13.39
	120	0.00109	14.512	-4.50248	1	2.50	6.41
	240	0.0002	-	-	1	1.58	4.23
500	30	0.0228	264.746	37.43343	1	13.04	38.55
	90	0.00171	108.909	10.58312	1	2.46	9.64
	240	0.00022	-	-	1	1.55	6.46

Литература

References

1. Валявин Г.Г., Доломатов М.Ю., Ылясов А.И., Юрченко Н.Ф. Физико-химические особенности термоллиза сложных углеводородных систем. Эксперимент. Теория. Технология. — СПб.: Недра, 2017. — 352 с.
2. Доломатов М.Ю., Долматов Л.В., Варфоломеев Д.Ф., Ахметов С.А. Влияние межмолекулярного взаимодействия на выход углеродных продуктов карбонизации // Химия твердого топлива. — 1998. — №3. — С.56-58.
3. Ахметов М.М., Доломатов М.Ю., Амирова С.И., Дорохов И.Н. Кинетика термообессеривания коксов // Химия твердого топлива. — 1989. — №5. — С.89-91.
4. Доломатов М.Ю., Амирова С.И., Дорохов И.Н. Расчет кинетики неустойчивых химических процессов // Теоретические основы химической технологии. — 1990. — Т.24, №2. — С.281-283.
5. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. — М.: Высшая школа, 1988. — 390 с.
6. Доломатов М.Ю., Низамова Г.И. Особенности кинетики термоллиза высококипящих углеводородных фракций // Химическая технология. — 2015. — №11. — С.680-686.
1. Valyavin G.G., Dolomатов M.Yu., Ylyasov A.I., Yurchenko N.F. *Fiziko-khimicheskiye osobennosti termoliza slozhnykh uglevodorodnykh sistem. Eksperiment. Teoriya. Tekhnologiya* [Physico-chemical features of thermolysis of complex hydrocarbon systems. Experiment. Theory. Technology]. St. Petersburg, Nedra Publ., 2017, 352 p.
2. Dolomатов M.Yu., Dolmatov L.V., Varfolomeev D.F., Akhmetov S.A. *Vliyaniye mezhmolekulyarnogo vzaimodeystviya na vykhod uglerodnykh produktov karbonizatsii* [Influence of intermolecular interaction on the yield of carbon products of carbonization] *Khimiya tverdogo topliva* [Solid Fuel Chemistry], 1998, no.3, pp.56-58.
3. Akhmetov M.M., Dolomатов M.Yu., Amirova S.I., Dorokhov I.N. *Kinetika termoobesserivaniya koksov* [Kinetics of thermal desulfurization of coke]. *Khimiya tverdogo topliva* [Solid Fuel Chemistry], 1989, no.5, pp.89-91.
4. Dolomатов M.Yu., Amirova S.I., Dorokhov I.N. *Raschet kinetiki neustoychivyykh khimicheskikh protsessov* [Calculation of the kinetics of unstable chemical processes]. *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii* [Theoretical foundations of chemical technology], 1990, vol.24, no.2, pp.281-283.
5. Denisov E.T. *Kinetika gomogennykh khimicheskikh reaktsiy* [Kinetics of homogeneous chemical reactions]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1988, 390 p.
6. Dolomатов M.Yu., Nizamova G.I. *Osobennosti kinetiki termoliza vysokokipyashchikh uglevodorodnykh fraktsiy* [Features of the kinetics of thermolysis of high-boiling hydrocarbon fractions]. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical technology], 2015, no.11, pp.680-686.

Т. И. Маннанов (асп.), С. К. Чуракова (д.т.н., проф.)

РАСЧЕТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОТЫ ЛОПАСТНЫХ УСТРОЙСТВ ВВОДА МАССООБМЕННОГО И СЕПАРАЦИОННОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра нефтехимии и химической технологии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: t.i.mannanov@yandex.ru

T. I. Mannanov, S. K. Churakova

CALCULATED STUDY OF THE OPERATION OF BLADE DEVICES OF INPUT OF EQUIPMENT MASS-EXCHANGE AND OF SEPARATION EQUIPMENT

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: t.i.mannanov@yandex.ru

Представлен сравнительный анализ конструкций лопастных устройств ввода сырья в ректификационные аппараты методом CFD-моделирования. Проанализировано влияние таких конструктивных параметров, как ширина лопасти, расстояние между лопастями (количество лопастей) и угол поворота лопасти на высоту сепарационной зоны и гидравлическое сопротивление. Показано, что лопастные устройства ввода сырья обеспечивают разделение парожидкостного потока при минимальной высоте сепарационной зоны при скорости подачи сырья 10 м/с и ниже, при более высоких скоростях высота сепарационной зоны зависит от конструкции устройства ввода. Прослежена зависимость высоты сепарационной зоны и гидравлического сопротивления от скорости подачи сырья в диапазоне 5–15 м/с.

Ключевые слова: высота сепарационной зоны; гидравлическое сопротивление; лопастное устройство ввода; массообменная колонна; моделирование гидродинамики; паро-жидкостной поток; ректификация; скорость подачи сырья; сепарация; устройство ввода сырья.

Устройства ввода сырья в такое массообменное оборудование, как сепараторы, ректификационные и абсорбционные колонны, выполняют задачу разделения сырьевого потока на паровую и жидкую фазы¹. Во время проведения технологических расчетов ректификационных колонн принимается, что в зоне подачи сырья происходит полное однократное испарение (конденсация) поступающего потока. При

The article presents a comparative analysis of the designs of vane devices for entering raw materials into rectification devices by CFD modeling. The influence of such design parameters as the width of the vane, the distance between the vanes (number of blades) and the angle of rotation of the vane on the height of the separation zone and pressure drop is analyzed. It is shown that the vane input devices of raw materials provide separation of the vapor-liquid flow at a minimum height of the separation zone at a feed rate of 10 m/s and below, at higher speeds, the height of the separation zone depends on the design of the input device. The dependences of the height of the separation zone and pressure drop on the feed rate of raw materials in the range of 5–15 m/s are shown.

Key words: feed rate; hydrodynamic modeling; input device of raw materials; mass transfer column; pressure drop; rectification; separation; separation zone height; vane input device; vapour-liquid flow.

работе в моделирующих программах расчет осуществляется по правилу смешения: паровой поток с отгонной секции полностью смешивается с паровой частью поступающего сырья, а жидкость с укрепляющей секции полностью смешивается с жидкой частью сырья. Однако, в реальности зачастую разделение происходит не полностью, при высоких скоростях потока жидкость может разбрызгиваться, в результате чего мелкие капельки жидкости уносятся вместе с потоком газа.

Дата поступления 23.09.21

В статье ² было проведено математическое моделирование процесса ректификации модельного углеводородного сырья, которое показало увеличение энергозатрат при ухудшении сепарации в зоне ввода, в частности, повышение теплоподвода на 7.9% и повышение теплоотвода на 14.9% при снижении эффективности сепарации на 30%. В статье ³ приводятся результаты реконструкции промышленной колонны вакуумной перегонки мазута. Показано, что изменение ориентации штуцеров ввода и применение каплеотбойного устройства в узле ввода, а также дополнительное увеличение диаметра трансферного трубопровода для снижения скорости подачи сырья, позволило снизить образование тумана и улучшить условия сепарации фаз в зоне питания. В результате был увеличен отбор масляной фракции в 1.3 раза, что составило 80% от потенциала, содержание легких углеводородов в гудроне снижено с 25% до 7%. Эти результаты доказывают значительное влияние процессов, происходящих в узле ввода сырья, на общий результат работы ректификационной колонны. Таким образом, исследование работы устройств ввода сырья в массообменные колонны является важной и актуальной проблемой.

Наиболее известными поставщиками устройств ввода являются: *Koch-Glitch* (тангенциальное устройство ввода *Vapor Horn*, лопастное устройство *Evenflow*) ⁴, *Sulzer* (лопастное устройство *Schoepentoeter*) ⁵, Инжехим (устройства ввода с гофрированными листами) ^{6,7}, ПИРО (лопастное устройство ввода) ⁸ и др. Кроме представленных в каталогах конструкций существуют узлы ввода сырья без каких-либо конструктивных элементов, а также с отбойниками ⁹.

Анализ литературных источников был проведен нами ранее ¹⁰. В результате анализа были сделаны выводы, что моделирование устройств ввода сырья в массообменные аппараты представляется важной, актуальной научной и практической задачей. Отсутствуют общепризнанные методики выбора и расчета отдельных конструктивных элементов узлов ввода. Большое количество научных организаций активно проводят исследования по моделированию устройств ввода сырья с применением CFD-анализа, с применением пакетов *ANSYS CFX* и *Fluent*, модель турбулентности потока $k-\epsilon$ ¹⁰. Критериями сравнения являются скорости потоков, степень разделения парожидкостной смеси, коэффициент неравномерности распределения. Однако следует отметить, что разные исследователи принимают

разные скорости подачи сырья в колонну, и полноценные исследования зависимости скорости на показатели работы устройств ввода отсутствуют. Кроме того, нет опубликованной информации о перепаде давления в узлах ввода, который может привести к изменению степени испарения в зоне ввода, что повлечет за собой изменение качества полученных продуктов массообменных аппаратов, особенно вакуумных колонн ¹⁰.

Одним из наиболее распространенных устройств ввода сырья является лопастной распределитель. Производители ^{4,5,8} утверждают, что лопастные устройства обеспечивают хорошее разделение парожидкостных потоков. Лопастные устройства ввода разных производителей отличаются между собой такими параметрами, как угол поворота лопастей, расстояние между лопастями, длина лопастей, конструкция лопастей (например, лопасть может быть гнутой) и т.д. Однако нет каких-либо общепризнанных данных о влиянии этих параметров на сепарацию и распределение сырьевого потока.

Исходные данные и метод моделирования

В данной работе проведено исследование влияния конструктивных параметров лопастного устройства ввода сырья на процесс разделения парожидкостного потока. 3D-модель устройства ввода представлена на рис. 1. Расчеты проводились при помощи программного пакета *ANSYS CFX* согласно модели турбулентности потока $k-\epsilon$.

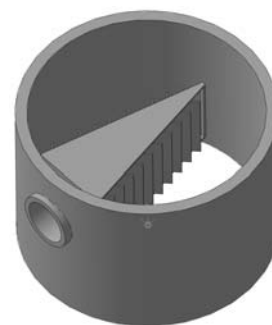


Рис. 1. 3D-модель лопастного устройства ввода сырья

Для оценки работоспособности устройства ввода сырья оценивались следующие показатели:

- высота сепарационной зоны (h_1), т.е. высота от оси штуцера ввода сырья до сечения, в котором наблюдается отсутствие (менее 1% об.) жидкой фазы (отметим, что расстояние от верхней кромки лопастного устройства ввода до оси штуцера составляет 400 мм, следова-

тельно, это минимальное значение высоты сепарационной зоны);

— перепад давления (гидравлическое сопротивление, Δp) устройства ввода сырья.

Результаты расчетов и их обсуждение

На первом этапе исследовалась зависимость вышеуказанных показателей от скорости подаваемого потока. Сырьем является углеводородный поток, принятый при исследовании влияния степени разделения сырья в узле ввода, которое было описано в работе ², соответственно, физические свойства потоков соответствуют промышленным колоннам. Доля пара в данном сырье — 0.72 об. Состав сырья приведен в табл. 1. Моделируемое лопастное устройство ввода сырья имеет по 10 лопастей с каждой стороны (расстояние между лопастями принято равным 126 мм). Ширина лопасти 150 мм, угол поворота лопасти относительно перпендикуляра к плоскости выхода потока из устройства принят равным 30° . Диаметр корпуса колонны 2 м. В результате моделирования гидродинамики потока в лопастном устройстве ввода сырья получены результаты, приведенные в табл. 2.

Таблица 1

**Состав сырья,
подаваемого в устройство ввода**

Компонент	Состав, % мол.		
	Сырье	Паровая часть	Жидкостная часть
Метан	24.70	31.84	0.00
Этан	26.18	33.75	0.00
Пропан	25.60	32.41	2.00
Изобутан	12.03	1.79	47.47
Бутан	11.49	0.21	50.53

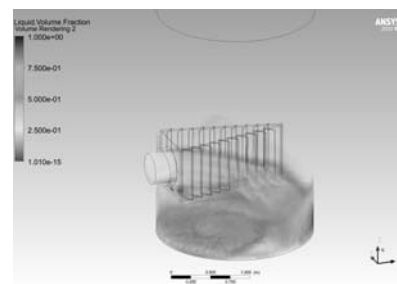
Таблица 2

**Результаты моделирования гидродинамики
лопастного устройства ввода**

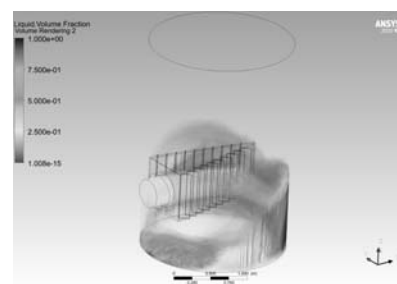
Скорость входящего потока, м/с	Высота сепарационной зоны h_1 , мм	Перепад давления Δp , мм рт. ст.
5	400	23.06
7.5	400	48.75
10	400	69.12
12.5	500	113.44
15	700	158.13

Как видно из результатов расчетов, увеличение скорости подачи парожидкостного сырья приводит к увеличению высоты сепарационной зоны и к уменьшению высоты зоны распределения. Отметим, что моделируемое лопастное устройство ввода сырья обеспечивает полное отделение жидкой фазы от паровой при скорости подачи сырья 10 м/с и меньше.

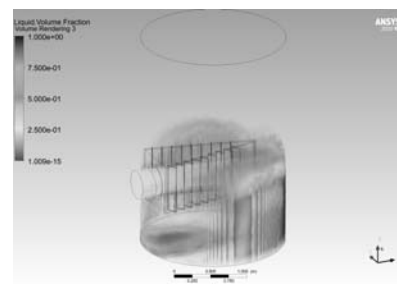
При увеличении скорости подачи сырья происходит ударение потока сырья об стенки колонны и разбрызгивание капель жидкости, что обуславливает увеличение сепарационной зоны. Визуализация распределения потока жидкости при различных скоростях подачи сырья приведена на рис. 2.



а



б



в

Рис. 2. Распределение потока жидкости в устройстве ввода сырья при скорости подачи сырья:
а — 5 м/с; б — 10 м/с; в — 15 м/с

Перепад давления в устройстве ввода возрастает при увеличении скорости подачи сырья, зависимость имеет характер, соответствующий уравнению Дарси-Вейсбаха.

На втором этапе расчетного исследования лопастного устройства ввода сырья исследовалось влияние на показатели разделения и распределения потока следующих конструктивных параметров:

- ширина лопасти;
- расстояние между лопастями;
- угол поворота лопасти относительно перпендикуляра к плоскости выхода потока из устройства (рис. 3).

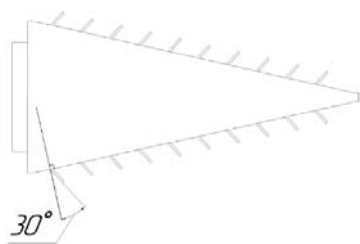


Рис. 3. К определению угла поворота лопасти (на рисунке 30°)

Для каждого случая проводился расчет в диапазоне скоростей подачи сырья от 5 до 15 м/с. Результаты расчетов исследования влияния ширины лопасти на работу устройства ввода сырья приведены на рис. 4,5.

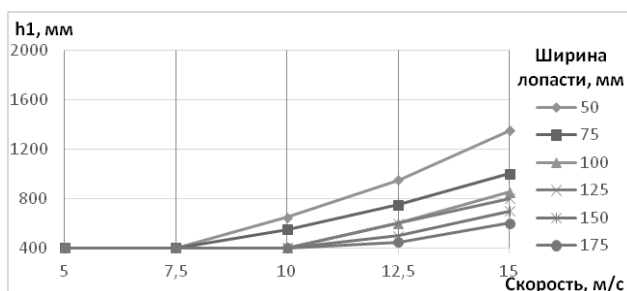


Рис. 4. Зависимость высоты сепарационной зоны от скорости потока и ширины лопасти

Из рис. 4 видно, что увеличение ширины лопастей ведет к уменьшению высоты сепарационной зоны, причем это влияние особенно заметно при высоких скоростях сырьевого потока, а также к уменьшению высоты зоны распределения парового потока, при скоростях подачи сырья выше 7.5 м/с. Наибольшая высота сепарационной зоны наблюдается при ширине лопастей 50 мм и скорости подачи сырья 15 м/с — 1350 мм. При ширине лопасти 175 мм эта высота составляет 600 мм, что меньше в 2.25 раза.

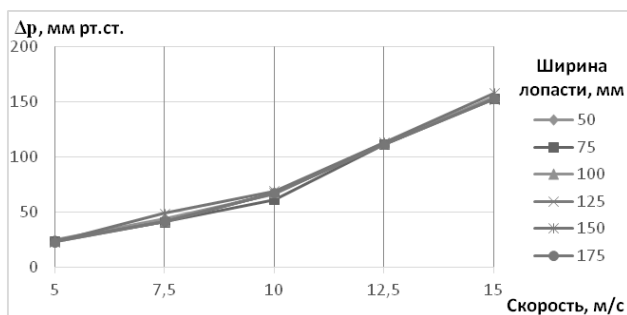


Рис. 5. Зависимость перепада давления в узле ввода от скорости потока и ширины лопасти

Как видно из рис. 5, гидравлическое сопротивление практически не изменяется при изменении ширины лопасти и зависит в большей степени от скорости подаваемого потока

сырья. Результаты расчетов исследования влияния количества лопастей на работу устройства ввода сырья приведены на рис. 6,7.

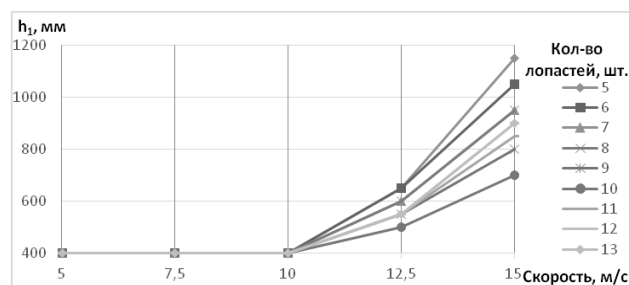


Рис. 6. Зависимость высоты сепарационной зоны от скорости потока и расстояния между лопастями

Как видно из рис. 8, наименьшая высота сепарационной зоны наблюдается при количестве лопастей, равном 10. Увеличение или уменьшение количества лопастей от данного значения приводит к ухудшению сепарации и увеличению требуемой высоты сепарационной зоны. При увеличении либо уменьшении расстояния между лопастями высота сепарационной зоны увеличивается, максимально до 1150 мм при количестве лопастей 5 шт.

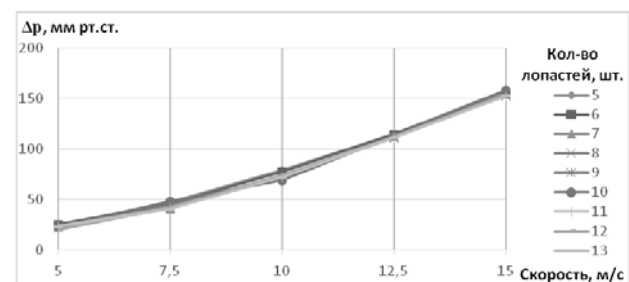


Рис. 7. Зависимость перепада давления в узле ввода от скорости потока и расстояния между лопастями

Как видно из рис. 7, гидравлическое сопротивление практически не зависит от количества лопастей и расстоянием между ними.

Результаты расчетов исследования влияния угла поворота лопастей на работу устройства ввода сырья приведены на рис. 8–10.

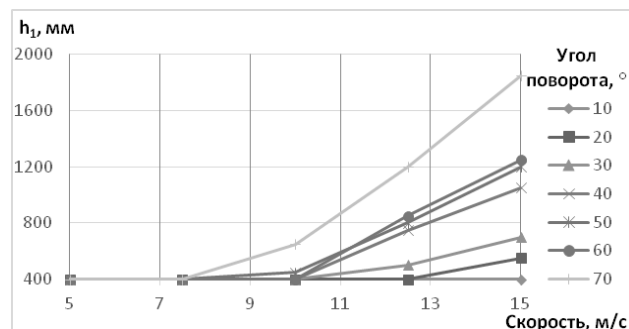


Рис. 8. Зависимость высоты сепарационной зоны от скорости потока и угла поворота лопастей

Из рис. 8 видно, что увеличение угла поворота лопастей приводит к увеличению высоты сепарационной зоны в целом, при любых значениях скорости потока, значительному увеличению высоты зоны распределения парового потока, также при любых значениях скорости потока, и практически не влияет на гидравлическое сопротивление. При угле поворота 10° высота сепарационной зоны составляет 400 мм при скорости 15 м/с, что позволяет рекомендовать устройство ввода именно такой конструкции для работы с сырьем при высокой скорости подачи (рис. 9). При угле поворота 70° высота сепарационной зоны составляет 1850 мм, что больше минимальной величины в 4.63 раз.

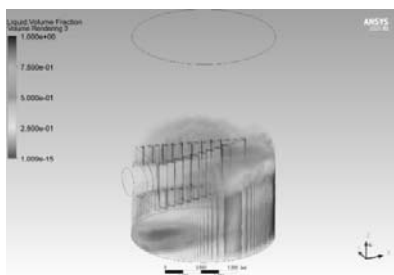


Рис. 9. Распределение потока жидкости по устройству ввода сырья при угле поворота лопасти 10° и скорости подачи сырья 15 м/с

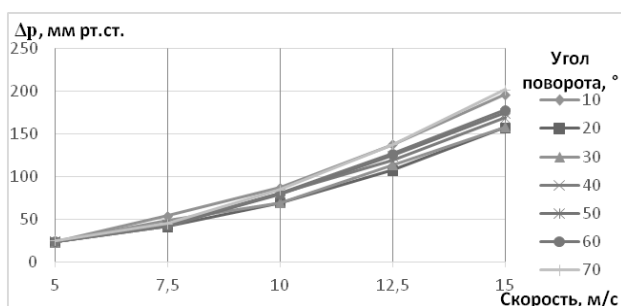


Рис. 10. Зависимость перепада давления в узле ввода от скорости потока и угла поворота лопастей

Из рис. 10 видно, что наибольшее гидравлическое сопротивление наблюдается для устройств ввода с углом поворота лопасти 10° и 70° . Первое связано с тем, что поток сырья совершает поворот практически под прямым углом, ударяясь при этом об стенку лопасти, а второе связано с слишком малым углом отклонения и возникающим смешиванием выходящих из устройства ввода потоков. Минимальное гидравлическое сопротивление наблюдается при угле поворота лопасти 20° , при дальнейшем увели-

чении этого показателя до 70° гидравлическое сопротивление при скорости 15 м/с увеличивается от 157.5 до 202.0 мм рт. ст., т.е. 28.25%. Высокое гидравлическое сопротивление при больших углах поворота лопастей объясняется перемешиванием разделенных потоков после прохождения лопастей. Гидравлическое сопротивление при угле поворота лопасти 10° и скорости подачи 15 м/с составляет 196.4 мм рт. ст. Вероятно, это связано с высоким углом поворота жидкости и ударением потока жидкости об стенки колонны, т.к. путь жидкости до стенки колонны при таких условиях наименьший.

Таким образом, в результате сравнительного анализа устройств ввода сырья, проведенного методом математического моделирования в среде *ANSYS CFX*, показано:

- применение лопастных устройств ввода сырья позволяет обеспечить сепарацию парожидкостного сырьевого потока непосредственно в устройстве ввода при скорости подачи сырья до 10 м/с;

- при увеличении скорости подачи сырья увеличивается требуемая высота сепарационной зоны и гидравлическое сопротивление;

- при изменении ширины лопасти в рассматриваемой конструкции от 50 до 175 мм высота сепарационной зоны уменьшается с 1350 до 600 мм при скорости 15 м/с, т.е. в 2.25 раза, что показывает целесообразность применения лопастей большой ширины;

- зависимость высоты сепарационной зоны от количества лопастей имеет минимум, наименьшую высоту сепарационной зоны при скорости подачи сырья 15 м/с имеет устройство ввода с количеством лопастей 10 шт. — 700 мм. При увеличении либо уменьшении расстояния между лопастями высота сепарационной зоны увеличивается до 1150 мм (максимально) при количестве лопастей 5 шт. Гидравлическое сопротивление устройств ввода при изменении расстояния между лопастями изменяется незначительно.

- значительное влияние на высоту сепарационной зоны имеет угол поворота лопасти: при изменении угла поворота от 10° до 70° высота сепарационной зоны увеличивается в 4.63 раза. Гидравлическое сопротивление минимально при угле поворота 20° , при увеличении этого показателя до 70° оно возрастает на 28.25%. При угле поворота 10° гидравлическое сопротивление также велико.

Литература

1. Петрашова Е.Н., Лагуткин М.Г., Пушнов А.С., Шишов В.И. Разработка и испытания нового каплеулавливающего устройства // Химическое и нефтегазовое машиностроение.— 2011.— №4.— С.22-25.
2. Маннанов Т.И., Лесной Д.В., Чуракова С.К. Исследование влияния эффективности сепарации в узле ввода сырья ректификационных колонн на энергетические затраты / Булатовские чтения.— 2019.— Т.4.— С.85-88.
3. Чуракова С.К., Богатых К.Ф., Сидоров Г.М., Резяпов Р.Н. Внедрение перекрестноточных каплеуловителей с целью интенсификации работы массообменных аппаратов // Химическое и нефтегазовое машиностроение.— 2013.— №6.— С.7-19.
4. Cusack R. Rethink your liquid-liquid separations // *Hydrocarbon Processing*, 2009.— Pp.53-60.
5. Wehrli M., Hirschberg S., Schweizer R. Influence of vapour feed design on the flow distribution below packings // *I. Chem. Eng.*— 2003.— №81.— Pp.116-121.
6. Колонное оборудование: рекламная брошюра компании ИВЦ «Инжехим».— 17 с. <https://ingehim.ru/files/kolonnoe-oborudovanie.pdf>
7. Патент №2329849 РФ. Газораспределительное устройство для массообменных аппаратов / Фарахов М.И., Салимгареев И.Б., Шигапов И.М., Ахлямов М.Н., Хасанов Р.М., Асибаков Л.И. // Б.И.— 2008.— №21.
8. Патент на полезную модель №10599 РФ. Узел ввода сырья тепломассообменного аппарата / Пильч Л.М., Сидоров И.Б., Семенистый М.Ю., Илларионов А.Ю., Веснин Р.В., Колмогоров Г.Ю., Галихин А.П., Каштанов А.П., Максимов С.В. // Оpubл. 1999.
9. Haghshenasfard M., Zivdar M., Rahimi R., Nasr Esfahany M. CFD Simulation of Gas Distribution Performance of Gas Inlet Systems in Packed Columns // *Chem. Eng. Technol.*, 2007.— №9.— Pp.1176-1180.
10. Маннанов Т.И., Чуракова С.К., Лесной Д.В., Константинов Е.К., Муллабаев К.А. CFD-анализ — современный подход к исследованию процесса разделения и распределения потоков в устройствах ввода сырья массообменных аппаратов // Булатовские чтения.— 2020.— Т.5.— С.159-165.

References

1. Petrashova E.N., Lagutkin M.G., Pushnov A.S., Shishov V.I. *Razrabotka i ispytaniya novogo kapleulavliyayushhego ustroystva* [Development and testing of a new droplet collecting device]. *Khimicheskoe i neftegazovoe mashinostroyeniye* [Chemical and oil and gas engineering], 2011, no.4, pp.22-25.
2. Mannanov T.I., Lesnoy D.V., Churakova S.K. *Issledovanie vliyaniya effektivnosti separatsii v uzle vvoda syr'ya rektifikatsionnykh kolonn na energeticheskie zatraty* [Investigation of the effect of separation efficiency in the input unit of rectification columns on energy costs]. *Bulatovskie chteniya* [Readings of A.I. Bulatov], 2019, vol.4, pp.85-88.
3. Churakova S.K., Bogatykh K.F., Sidorov G.M., Rezyapov R.N. *Vnedreniye perekryostnotochnykh kapleuloviteley s tsel'yu intensivatsii raboty massoobmennyykh apparatov* [Introduction of cross-flow droplet traps in order to intensify the work of mass transfer devices]. *Khimicheskoe i neftegazovoe mashinostroyeniye* [Chemical and oil and gas engineering], 2013, no.6, pp.7-19.
4. Cusack R. [Rethink your liquid-liquid separations]. *Hydrocarbon Processing*, 2009, pp.53-60.
5. Wehrli M., Hirschberg S., Schweizer R. [Influence of vapour feed design on the flow distribution below packings]. *I. Chem. Eng.*, 2003, no.81, pp.116-121.
6. *Kolonnoye oborudovaniye: reklamnaya broshyura kompanii IVC «Inzhekhim»* [Column equipment: advertising brochure of the EPC «Ingekhim» company], 17 p. <https://ingehim.ru/files/kolonnoe-oborudovanie.pdf>
7. Farakhov M.I., Salimgareev I.B., Shigapov I.M., Akhlyamov M.N., Khasanov R.M., Asibakov L.I. *Gazoraspredeletel'noye ustroystvo dlya massoobmennyykh apparatov* [Gas distribution device for mass transfer devices]. Patent RF no.2329849, 2008.
8. Pil'ch L.M., Sidorov I.B., Semenisty M.Yu., Illarionov A.Yu., Vesnin R.V., Kolmogorov G.Yu., Galikhin A.P., Kashtanov A.P., Maksimov S.V. *Uzel vvoda syr'ya teplomassoobmennogo apparata* [The input node of the raw materials of the heat and mass transfer equipment]. Patent RF no.10599, 1999.
9. Haghshenasfard M., Zivdar M., Rahimi R., Nasr Esfahany M. [CFD Simulation of Gas Distribution Performance of Gas Inlet Systems in Packed Columns]. *Chem. Eng. Technol.*, 2007, no.9, pp.1176-1180.
10. Mannanov T.I., Churakova S.K., Lesnoy D.V., Konstantinov E.K., Mullabaev K.A. *CFD-analiz — sovremennyyi podkhod k issledovaniyu protsessa razdeleniya i raspredeleniya potokov v ustroystvakh vvoda syr'ya massoobmennyykh apparatov* [CFD-analysis — a modern approach to the study of the process of separation and distribution of flows in the input devices of raw materials of mass transfer devices]. *Bulatovskie chteniya* [Readings of A.I. Bulatov], 2020, vol.5, pp.159-165.

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

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ, СООТНОШЕНИЯ ФАЗ И ПРИСУТСТВИЯ КАЛЬЦИЯ НА ЭКСТРАКЦИЮ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ВЕРСАТИКОВОЙ КИСЛОТОЙ

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

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

INFLUENCE OF TEMPERATURE, RATIO OF PHASE AND THE PRESENCE OF CALCIUM ON EXTRACTION OF NON-FERROUS METALS BY VERSATIC ACID

Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of RAS
30, Severo-Vostochnoe Shosse Str., PO Box 56, 683002, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia; e-mail: nigtc@nigtc.ru

Представлены результаты экспериментальных исследований экстракции версатиковой кислотой в керосине (*Versatic Acid 10*) никеля, меди и кобальта из модельных растворов, имитирующих продуктивные растворы бактериально-химического выщелачивания сульфидных кобальт-медно-никелевых руд месторождения Шануч (Камчатка). Установлено влияние температуры, соотношения органической и водной фаз (О/В) и состава раствора на полноту экстракции. Доказано, что оптимальным соотношением О/В является 1:10. Показано, что наиболее целесообразна переработка продуктивных растворов в два этапа. На первом этапе при температуре 40 °С и pH = 7.0 происходит удаление меди, на втором при температуре 60 °С и pH = 9.0 извлекаются никель на 99.6–99.9 % и кобальт на 67.8–72.5 %. Для более полного извлечения кобальта на втором этапе рекомендуется добавить еще одну ступень при этих же условиях.

Ключевые слова: версатиковая кислота; кобальт; медь; никель; сульфидные кобальт-медно-никелевые руды; экстракция.

В промышленности широко используется экстракция цветных металлов из растворов различного состава. Она имеет несомненные преимущества по сравнению с методами осаждения и фильтрации. Современные экстракционные технологии направлены на получение особо чистых соединений металлов, спрос на которые возрастает с каждым годом. При бактериально-химическом выщелачивании сульфидных кобальт-медно-никелевых руд полу-

The article presents the experimental data obtained in the experimental research of extraction using versatic acid (*Versatic Acid 10*) in kerosene of nickel, copper and cobalt from model solutions imitating of productive solutions of bacterial-chemical leaching of sulfide cobalt-copper-nickel ores of the Shanuch deposit (Kamchatka). The temperature effect, ratio of organic and aqueous phases (O/W) and composition of solution on completeness of extraction were established. It was proved that optimal O/W ratio is 1:10. It was shown that processing of productive solutions in two stages the most appropriate. At the second stage at a temperature of 60 °C and pH = 9.0, nickel for 99.6–99.9 % and cobalt for 67.8–72.5 % are recovered. At the first stage at a temperature of 40 °C and pH = 7.0 the copper removal occurs. At the second stage for a more complete of cobalt removal, one more stage under the same conditions is recommended to add.

Key words: cobalt; copper; extraction; nickel; sulfide cobalt-copper-nickel ores; versatic acid.

чаются растворы сложного состава, содержащие наряду с целевыми компонентами побочные продукты, концентрации которых, как правило, существенно превышают целевые. Это, в первую очередь, железо и магний, входящие в состав руды, а также кальций, которым обогащаются растворы на первой ступени переработки.

Нерешенной проблемой остается прямое экстракционное концентрирование никеля и кобальта из сульфатных растворов выщелачивания, содержащих примеси железа.

Дата поступления 17.06.21

Для экстракции никеля, меди и кобальта часто применяют промышленные экстрагенты, такие как *LIX 64*, *LIX 664N*, *LIX 54*, *LIX 84-ICNS*, *Cyanex 272*, *INET-3*, *Versatic Acid 10* и др.

Применение жидкостно-эмульсионной мембраны (ЖЭМ), состоящей из *LIX 664N* в качестве экстрагента, растворенного в керосине и *Span 80* в качестве поверхностно-активного вещества оказалось эффективным при извлечении меди ¹. Концентрирование меди составило 11.6 раз при времени контакта 10 мин, скорости перемешивания 300 об/мин и соотношении органической и водной фаз (О/В), равном 6:1. Использование ЖЭМ, состоящей из β -дикетона *LIX 54* в качестве экстрагента, сесквиолеата, который является неионогенным поверхностно-активным веществом для извлечения меди показало ², что извлечение меди достигает 96–100 %, и 40-кратное концентрирование достигнуто в результате реэкстракции серной кислотой.

Извлечение никеля и кобальта из модельных аммиачных растворов, имитирующих раствор процесса Сагон, изучали методом жидкостной экстракции с использованием *LIX 84-ICNS* ³. Высокие степени извлечения никеля и кобальта — 99.8 и 90.3 %, соответственно, были получены при равновесном pH 8.75, температуре 55 °С, концентрации экстрагента 40% по объему, соотношении О/В, равном 1/1. Извлечение более 99.9% никеля может быть получено в 2 этапа.

Исследование структуры металлоорганических комплексов между никелем, кобальтом и экстрагентами *Cyanex 272*, *Versatic 10* и их смесями показало, что комплексы никеля проявляют октаэдрическую координационную конфигурацию во всех исследованных органических фазах. Комплекс кобальта с *Versatic 10* имеет октаэдрическую координацию, а с *Cyanex 272* и со смесью экстрагентов — тетраэдрическую структуру ⁴.

Для разделения кобальта и никеля из сульфатных растворов была исследована экстракция их несимметричной диалкилфосфиновой кислотой *INET-3*, которая обладает отличными характеристиками и в основном применяется при экстракции и разделении тяжелых РЗЭ. Результаты сравнения показывают ⁵, что *INET-3* имеет более высокую экстракционную способность для кобальта и никеля, чем *Cyanex 272*, и более слабую, чем *MEXTRAL 507P*. Для систем с соотношением Ni:Co $\leq$ 81:1 селективность *INET-3* убывает в порядке $Zn^{2+} > Cu^{2+} > Mn^{2+} > Co^{2+} > Mg^{2+} \approx Ni^{2+} > Ca^{2+}$.

В работе ⁶ авторами исследована экстракция комплексных соединений меди, никеля, кобальта и железа с триэтаноламином и версатиковой кислотой из индивидуальных сульфатных растворов. Установлено, что при соотношении органической и водной фаз 1:1 достигнута высокая степень извлечения, % мас.: Ni — 98.0; Cu — 99.2; Co — 97.7; Fe — 99.6. Реэкстракцию проводили в течение 3–5 мин 20%-ной серной кислотой. При этом реэкстракция меди и кобальта проходит практически полностью, на 99.8 и 99.9 %, соответственно. Железо переходит в водную фазу на 92.7%, а никель — на 67.6% за одну стадию.

Экстракция цветных металлов и железа из модельных сульфатных растворов смесью триэтаноламина (ТЭА) и версатиковой кислоты (ВК) в керосине или смесью ТЭА и олеиновой кислоты (ОК) в керосине исследована в работе ⁷. Авторами получены зависимости степени извлечения и коэффициентов распределения цветных металлов и железа от pH водной фазы. Показано, что медь и железо максимально экстрагируются ВК и ТЭА в керосине в диапазоне pH = 3.0–4.0, а никель и кобальт — при pH = 9.0. В то же время, при использовании в качестве экстрагента ОК и ТЭА в керосине во всем диапазоне pH медь, никель, кобальт и железо экстрагируются одновременно.

Ранее авторами было установлено, что при осаждении железа из продуктивного раствора с использованием карбоната кальция ⁸ содержание ионов кальция в растворе может достигать 0.61 г/л. Это может быть обусловлено тем, что сульфат кальция, имея довольно высокое значение произведения растворимости ($PP = 2.5 \cdot 10^{-5}$), частично растворяется; кроме этого, в многокомпонентных растворах на растворимость оказывает влияние солевой эффект. Наличие кальция может влиять на полноту экстракции. Для практического использования экстракции необходимы сведения об оптимальных параметрах экстракции, порядка экстрагируемости, полноты экстракции, распределении металлов между органической и водной фазами и др.

Целью настоящей работы является установление влияния соотношения фаз, температуры, pH и содержания кальция на полноту экстракции цветных металлов из модельных растворов, имитирующих продуктивные растворы бактериально-химического выщелачивания кобальт-медно-никелевых руд с использованием *Versatic Acid 10*.

Материалы и методы исследования

Модельные растворы готовили таким образом, чтобы они содержали все основные элементы, присутствующие в продуктивных растворах после чанового выщелачивания. В них дополнительно вводили хлорид натрия для поддержания ионной силы, pH основных растворов доводили серной кислотой до 2, что соответствовало реальным продуктивным растворам. Для приготовления основного модельного раствора в дистиллированной воде растворяли соли каждого металла: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а. ГОСТ 4165-78) 400 мг/л; $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (х.ч. ГОСТ 4528-78) 4000 мг/л; $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а. ГОСТ 4462-78) 200 мг/л; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (х.ч. ГОСТ 4523-77) 500 мг/л; CaCO_3 (ч.д.а. ГОСТ 4530-76) 500 мг/л; NaCl (х.ч. ГОСТ 4233-77).

Основные модельные растворы перед проведением экстракции разбавляли в 5 раз и доводили pH до 7.0 гидроксидом аммония. Состав основных 1(О) и 2(О) и рабочих 1(Р) и 2(Р) модельных растворов представлен в (табл. 1). Основные и рабочие растворы отличались содержанием кальция. В растворы также вводили хлорид натрия для поддержания ионной силы аналогичной показателям продуктивных растворов.

Таблица 1

Состав основных и рабочих модельных растворов

№	pH	Ni, мг/л	Cu, мг/л	Co, мг/л	Mg, мг/л	Ca, мг/л
1(О)	2.03	4000±560	400±52	200±60	500±55	-
2(О)	2.02	4000±560	400±52	200±60	500±55	500±35
1(Р)	7.0	764±107	85.2±11.1	39.2±11.8	101±11	-
2(Р)	7.0	773±108	82.3±10.7	40.4±12.1	110±12	78.0±5.5

Для изучения процессов экстракции использовали 20%-ный раствор версатиковой кислоты (ВК) в керосине. ВК – *Versatic* (TM) *Acid 10 (Hexion)*, 2-этил-2.5-диметилгексановая кислота, предоставленная компанией «НЕО КЕМИКАЛ», представляла собой прозрачную жидкость, плотностью 0.91 кг/дм³, кислотное число 318–330 мг КОН/г, растворимость в воде при 60 °С 0.17 г/л, константа диссоциации $K_a = 0.63 \cdot 10^{-4}$. В качестве инертного растворителя использовали керосин ГОСТ 10227-86 плотность 0.81 кг/дм³.

Содержание катионов меди, никеля и кобальта в растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии, используя АА-6300 фирмы «Shimadzu» (Япония), с применением метода атомизации в ацетилено-воздушном пламени по стандартным методикам ^{9, 10}. Кислотность растворов контролировали с исполь-

зованием иономера «Эксперт-001» с универсальным электродом ЭСК-10601/7 с точностью не хуже, чем ±0.03 ед. pH.

Модельные рабочие растворы 1(Р) и 2(Р) приводили в соприкосновение с 20% ВК в керосине при объемном соотношении органической и водной фаз (О/В) 1:3, 1:5, 1:10. Первоначально изучали зависимость параметров экстракции от температуры. Экстракцию проводили при постоянном встряхивании в течение 10 мин при 10, 20, 40, 60, 80 °С. Температуру водяной бани поддерживали с точностью ±0.2 °С. После охлаждения и разделения органической и водной фаз рафинаты анализировали на содержание ионов меди, никеля, кобальта, магния, кальция.

Результаты экстракции оценивали по равновесной концентрации металлов в водной фазе. Коэффициент распределения D рассчитывали по уравнению:

$$D = C_{орг}/C_{вод};$$

E – извлечение, как массовую долю от исходного содержания:

$$E = (C_0 - C_t) \cdot 100 / C_0,$$

где C_0 и C_t начальная и равновесная концентрации ионов металла, соответственно.

Константу скорости экстракции рассчитывали по формуле:

$$K = - \frac{2.303}{(t_2 - t_1)} \lg \frac{[Me]_1}{[Me]_2} \quad (1)$$

где K – константа скорости экстракции, с⁻¹;

$[Me]_1$ и $[Me]_2$ – концентрации ионов металла в исходном растворе и в состоянии равновесия, соответственно.

Результаты и их обсуждение

На основании анализа экспериментальных данных установлено, что вне зависимости от температуры, состава раствора и соотношения фаз О/В при pH = 7.0 происходит в основном извлечение меди и незначительного количества кобальта, при этом никель полностью остается в рафинате. Так, при температуре 10 °С при экстракции из растворов, не содержащих кальция, при соотношении О/В = 1:3 медь извлекается на 87.1%, кобальт – на 3.32%. При О/В = 1:5 медь извлекается на 84.5%, кобальт – на 3.32%. При О/В = 1:10 извлечение меди составляет 85.0%, а извлечение кобальта повышается до 6.12%. В присутствии кальция в этих же условиях происходит

незначительное снижение извлечения меди при О/В 1:3 и 1:5 и более значительное снижение до величины 69.0% при О/В = 1:10. Но извлечение кобальта повышается до значений 8.91–12.6 %. При температуре 20 °С при экстракции из растворов, не содержащих кальция, при соотношении О/В = 1:3 медь извлекается на 83.9%, кобальт на – 10.5%. При О/В = 1:5 медь извлекается на 76.3%, при О/В = 1:10 – на 77.7%. В присутствии кальция в этих же условиях происходит дальнейшее снижение извлечения меди до 75.7% при всех соотношениях фаз. Наименьшее извлечение кобальта происходит при О/В = 1:5 и составляет 1.98%.

При повышении температуры до 40 °С извлечение меди и кобальта остается на прежних

уровнях, при этом влияние кальция становится менее значимым. При дальнейшем повышении температуры до 60 °С извлечение меди остается на уровне 83.5–86.3 %, но извлечение кобальта повышается до 19.8–26.3 %. Подобную тенденцию наблюдали и при повышении температуры до 80 °С. Таким образом, экстракция при значении рН = 7.0 позволяет существенно снизить концентрацию меди в рафинате.

Затем в рафинате повысили рН до 9.0±0.1 и проводили экстракцию в условиях, описанных выше, анализируя извлечение никеля, кобальта и меди, оставшейся после первой экстракции (табл. 3). Так, при температуре 10 °С из растворов, не содержащих кальция, при соотношении О/В = 1:3 никель из-

Таблица 2

Зависимость степени извлечения ионов металлов от соотношения фаз О/В, температуры и состава раствора при рН=7.0

О/В	t° C	E, %								
Шифр раствора		1(P)				2(P)				
Компонент		Ni	Cu	Co	Mg	Ni	Cu	Co	Mg	Ca
1:3	10	–	87.1	3.32	1.68	–	83.1	12.6	3.64	–
1:5		–	84.5	3.32	4.55	–	82.4	8.91	2.73	–
1:10		–	85.0	6.12	7.52	–	69.7	9.65	3.64	–
1:3	20	–	83.9	10.5	26.6	–	75.8	3.50	0.91	–
1:5		–	76.3	н/о	н/о	–	76.8	1.98	н/о	–
1:10		–	77.7	н/о	н/о	–	74.6	3.96	н/о	–
1:3	40	–	69.8	5.36	10.6	–	85.3	1.98	н/о	–
1:5		–	85.9	2.55	6.36	–	84.4	н/о	н/о	–
1:10		–	87.0	2.30	6.73	–	86.1	3.96	2.73	–
1:3	60	–	85.0	23.5	2.70	–	85.5	24.8	23.2	–
1:5		–	85.1	26.3	18.9	–	86.3	19.8	24.2	–
1:10		–	83.5	20.9	23.1	–	84.1	21.8	26.4	–
1:3	80	–	81.9	18.1	28.7	–	84.2	19.8	28.4	–
1:5		–	84.3	16.1	27.9	–	86.9	16.8	26.5	–
1:10		–	80.8	14.5	28.7	–	86.5	16.8	27.4	–

Примечание: «–» – ионы металла в растворе отсутствуют;

н/о – содержание ионов металла не определяли

Таблица 3

Зависимость степени извлечения ионов металлов от соотношения фаз О/В, температуры и состава раствора рН=9.0

О/В	t° C	E, %							
Шифр раствора		1(P)				2(P)			
Компонент		Ni	Cu	Co	Mg	Ni	Cu	Co	Mg
1:3	10	89.8	12.3	79.3	1.68	95.1	16.3	81.2	4.55
1:5		88.2	14.9	74.3	3.47	76.2	13.2	56.2	5.45
1:10		80.4	12.4	56.6	0.59	82.9	25.8	54.7	1.82
1:3	20	99.9	15.5	76.7	1.88	86.3	23.6	68.8	0.91
1:5		87.7	23.1	69.9	2.57	89.7	22.6	73.0	3.64
1:10		72.3	21.7	44.1	0.99	88.9	24.8	76.1	0.91
1:3	40	70.2	27.2	39.3	0.30	95.6	14.1	86.2	4.55
1:5		95.9	13.5	86.0	1.66	95.8	14.9	80.0	8.18
1:10		86.4	12.4	65.1	1.98	92.8	13.2	76.2	4.55
1:3	60	99.9	14.4	75.3	7.20	99.7	13.9	74.0	12.6
1:5		99.9	14.0	72.4	7.30	99.9	13.1	79.0	8.10
1:10		99.9	16.0	72.5	0.40	99.6	15.3	67.8	3.30
1:3	80	99.2	17.5	74.6	6.00	99.6	15.2	72.2	8.70
1:5		99.9	15.1	75.5	8.70	99.9	12.5	70.7	6.60
1:10		99.9	18.7	72.7	3.10	99.9	12.9	71.3	8.00

Таблица 4

**Суммарная емкость органической фазы
в зависимости от О/В, pH, температуры
и состава раствора**

О/В	T, °C	Емкость органической фазы, мг-экв/мл			
Шифр раствора		1(P)	2(P)	1(P)	2(P)
pH		pH=7.0	pH=7.0	pH=9.0	pH=9.0
1	2	3	4	5	6
1:3	10	0.008	0.008	0.075	0.081
1:5		0.013	0.013	0.123	0.112
1:10		0.030	0.023	0.221	0.234
1:3	20	0.014	0.006	0.083	0.073
1:5		0.010	0.010	0.123	0.128
1:10		0.021	0.020	0.201	0.252
1:3	40	0.008	0.007	0.059	0.081
1:5		0.014	0.011	0.133	0.137
1:10		0.029	0.020	0.239	0.262
1:3	60	0.008	0.014	0.084	0.086
1:5		0.021	0.023	0.140	0.142
1:10		0.044	0.049	0.274	0.279
1:3	80	0.014	0.015	0.083	0.085
1:5		0.024	0.024	0.141	0.141
1:10		0.047	0.049	0.277	0.284

влекается на 89.8%, кобальт — на 79.3%. При О/В = 1:5 никель извлекается на 88.2%, кобальт на - 74.3%. При О/В = 1:10 извлечение никеля составляет 80.4%, а извлечение кобальта понижается до 56.6%. В то же время происходит дальнейшее извлечение меди, она дополнительно экстрагируется на 12.3–14.9 %. В присутствии кальция в этих же условиях происходит увеличение извлечения никеля, кобальта и меди при О/В = 1:3. При соотношении О/В = 1:10 в присутствии кальция увеличение извлечения выражено слабее, , но при О/В = 1:5 наблюдалось некоторое снижение извлечения. При температуре 20 °С при экстракции из растворов, не содержащих кальций, при соотношении О/В = 1:3 никель извлекается на 99.9%, кобальт — на 76.7%. При увеличении количества водной фазы степень извлечения для никеля и кобальта снижается. В присутствии кальция, в этих же условиях, тенденция сохраняется. Также происходит дальнейшее извлечение меди, которая дополнительно экстрагируется на 15.5–21.7 % из растворов, не содержащих кальций и на 22.6–24.8 % из содержащих кальций растворов. Извлечение никеля на 99.9% за одну стадию происходит при 60 и 80 °С, извлечение кобальта остается на уровне 72–78 %, меди — на 14.0–18.7 %. В присутствии кальция эти значения снижаются, но возрастает извлечение магния, что является нежелательным. Кроме того, увеличивается энергоемкость, и при повышенной температуре возможен унос растворителя из органической фазы.

Значения суммарной емкости органической фазы в мг-экв/мл представлены в табл. 4. Максимальное насыщение органической фазы, происходит при pH = 9.0, соотношении О/В = 1:10 и температурах 60 и 80 °С, его величина равна 0.274–0.277 мг-экв/мл при экстракции из раствора, не содержащего кальций, в присутствии кальция емкость органической фазы равна 0.279–0.284 мг-экв/мл. Экстракция при pH = 7.0 проходит менее интенсивно, максимальная емкость органической фазы наблюдается при соотношении О/В = 1:10, и температуре 60 и 80 °С и составляет 0.044–0.047 мг-экв/мл для раствора без кальция. В присутствии кальция эта величина составляет 0.049 мг-экв/мл.

Таким образом, на основании анализа экспериментальных данных схема переработки продуктивных растворов бактериально-химического выщелачивания кобальт-медно-никелевых руд должна состоять из двух этапов. На первом этапе экстракцию следует проводить при pH = 7.0, соотношении О/В = 1:10 и температуре 40 °С. При этом извлекается, %: меди — 87.0 и 86.1; кобальта — 2.30 и 3.96; магния — 6.73 и 2.73 из растворов без кальция и с кальцием, соответственно. Главной задачей первого этапа является удаление основной части меди, коэффициент распределения которой составил 66.8 и 62.2 при экстракции из растворов без кальция и с кальцием, соответственно. Константы скорости экстракции, рассчитанные по уравнению (1), составили, с⁻¹: для меди — $1.48 \cdot 10^{-3}$ и $1.43 \cdot 10^{-3}$; кобальта — $1.70 \cdot 10^{-5}$ и $0.7 \cdot 10^{-5}$ из растворов без кальция и с кальцием, соответственно.

На втором этапе экстракцию следует проводить при pH = 9.0, соотношении О/В = 1:10 и температуре 60 °С. При этом за одну стадию происходит практически полное (99.6–99.9 %) извлечение никеля и 67.8–72.5 % кобальта. Коэффициенты распределения составили: для никеля — 15270 и 2790; для кобальта — 110 и 65 при экстракции из растворов без кальция и с кальцием, соответственно. Для более полного извлечения кобальта следует применить вторую ступень экстракции в этих же условиях.

Литература

1. Kumar R., Shah D.J., Tiwari K. K. Extraction and Enrichment of Copper by Liquid Emulsion Membrane Using *LIX* 664N // *Journal of Environmental Protection*.— 2014.— V.5, №17.— Pp.1611-1617.
2. Mohamed Y.T., Ibrahim A.M.H. Extraction of Copper from Waste Solution Using Liquid Emulsion Membrane // *Journal of Environmental Protection*.— 2012.— V.3, №1.— Pp.129-134.
3. Mubarak M.Z., Yunita F.E. Solvent Extraction of Nickel and Cobalt from Ammonia-Ammonium Carbonate Solution by Using *LIX* 84-ICNS // *International Journal of Nonferrous Metals*.— 2015.— V.4, №3.— Pp.15-27.
4. Santanilla A.J.M., Aliprandini P., Benvenuti J., Tenorio J.A.S., Espinosa D.C.R. Structure investigation for nickel and cobalt complexes formed during solvent extraction with the extractants Cyanex272, Versatic 10 and their mixtures // *Minerals Engineering*.— 2021.— V.160, №1.— 10 pp.
5. Jiashuai Fu, Wen Xu, Fengshan Yu, Huajun Wang, Junlian Wang. Evaluation of an unsymmetrical dialkylphosphinic acid INET-3 for cobalt and nickel extraction and separation from sulfate solutions // *Minerals Engineering*.— 2020.— V.156, №1.— 7 p.
6. Белова Т.П., Ратчина Т.И., Ершова Л.С. Экстракция ионов никеля, меди, кобальта и железа смесью триэтанолamina и версатиковой кислоты в керосине // *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*.— 2018.— №S57.— С.154-161.
7. Ратчина Т.И., Ершова Л.С., Белова Т.П. Исследование экстракции цветных металлов и железа из сульфатных растворов версатиковой и олеиновой кислотами // *Баш. хим. ж.*— 2020.— Т.27, №2.— С.81-85.
8. Белова Т.П., Ершова Л.С., Ратчина Т.И. Осаждение железа из продуктивных растворов бактериально-химического выщелачивания кобальт-медно-никелевых руд с использованием карбоната кальция // *Горный информационно-аналитический бюллетень (Научно-технический журнал)*. Отдельный выпуск «Камчатка-5».— 2017.— С.210-215.
9. Методика количественного химического анализа. Определение меди, цинка, кадмия, висмута, сурьмы, свинца, никеля, железа и марганца атомно-абсорбционным методом в сыпучих материалах. Методика №155-ХС-1 ФГУП ВИМС.— Москва, 2006.— 26 с.
10. Методика количественного химического анализа. Определение металлов в питьевой, минеральной, природной, сточной воде и в атмосферных осадках. М-03-505-119-03 ФГУП РНЦ «Прикладная химия». Санкт-Петербург, 2003.— 25 с.

References

1. Kumar R., Shah D.J., Tiwari K. K. [Extraction and Enrichment of Copper by Liquid Emulsion Membrane Using *LIX* 664N]. *Journal of Environmental Protection*, 2014, vol.5, no.17, pp.1611-1617.
2. Mohamed Y.T., Ibrahim A.M.H. [Extraction of Copper from Waste Solution Using Liquid Emulsion Membrane]. *Journal of Environmental Protection*, 2012, vol.3, no.1, pp.129-134.
3. Mubarak M.Z., Yunita F.E. [Solvent Extraction of Nickel and Cobalt from Ammonia-Ammonium Carbonate Solution by Using *LIX* 84-ICNS]. *International Journal of Nonferrous Metals*, 2015, vol.4, no.3, pp.15-27.
4. Santanilla A.J.M., Aliprandini P., Benvenuti J., Tenorio J.A.S., Espinosa D.C.R. [Structure investigation for nickel and cobalt complexes formed during solvent extraction with the extractants Cyanex272, Versatic 10 and their mixtures]. *Minerals Engineering*, 2021, vol.160, no.1, 10 pp.
5. Jiashuai Fu, Wen Xu, Fengshan Yu, Huajun Wang, Junlian Wang. [Evaluation of an unsymmetrical dialkylphosphinic acid INET-3 for cobalt and nickel extraction and separation from sulfate solutions]. *Minerals Engineering*, 2020, vol.156, no.1, 7 p.
6. Belova T.P., Ratchina T.I., Ershova L.S. *Ekstraktsiya ionov nikelya, medi, kobal'ta i zheleza smes'yu trietanolamina i versatikovoy kisloty v kerosine* [Extraction of nickel, copper, cobalt and iron ions with a mixture of triethanolamine and versatic acid in kerosene]. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'* [Mining information and analytical bulletin], 2018, no.S57, pp.154-161.
7. Ratchina T.I., Ershova L.S., Belova T.P. *Issledovaniye ekstraktsii tsvetnykh metallov i zheleza iz sul'fatnykh rastvorov versatikovoy i oleinovoy kislotami* [Investigation of the extraction of non-ferrous metals and iron from sulfate solutions with versatic and oleic acids]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2020, vol.27, no.2, pp.81-85.
8. Belova T.P., Ershova L.S., Ratchina T.I. *Osazhdeniye zheleza iz produktivnykh rastvorov bakterial'no-khimicheskogo vyshchelachivaya kobal't-medno-nikelevykh rud s ispol'zovaniyem karbonata kal'tsiya* [Sedimentation of iron from productive solutions of bacterial-chemical leaching of cobalt-copper-nickel ores using calcium carbonate]. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'* [Mining information and analytical bulletin], Special Issue «Kamchatka-5», 2017, pp.210-215.
9. [Quantitative chemical analysis technique. Determination of copper, zinc, cadmium, bismuth, antimony, lead, nickel, iron and manganese by the atomic absorption method in bulk materials]. Method No. 155-XC-1 FSUE VIMS. Moscow, 2006, 26 p.
10. [Quantitative chemical analysis technique. Determination of metals in drinking, mineral, natural, waste water and precipitation]. М-03-505-119-03 FSUE RRC «Applied Chemistry». St. Petersburg, 2003, 25 p.