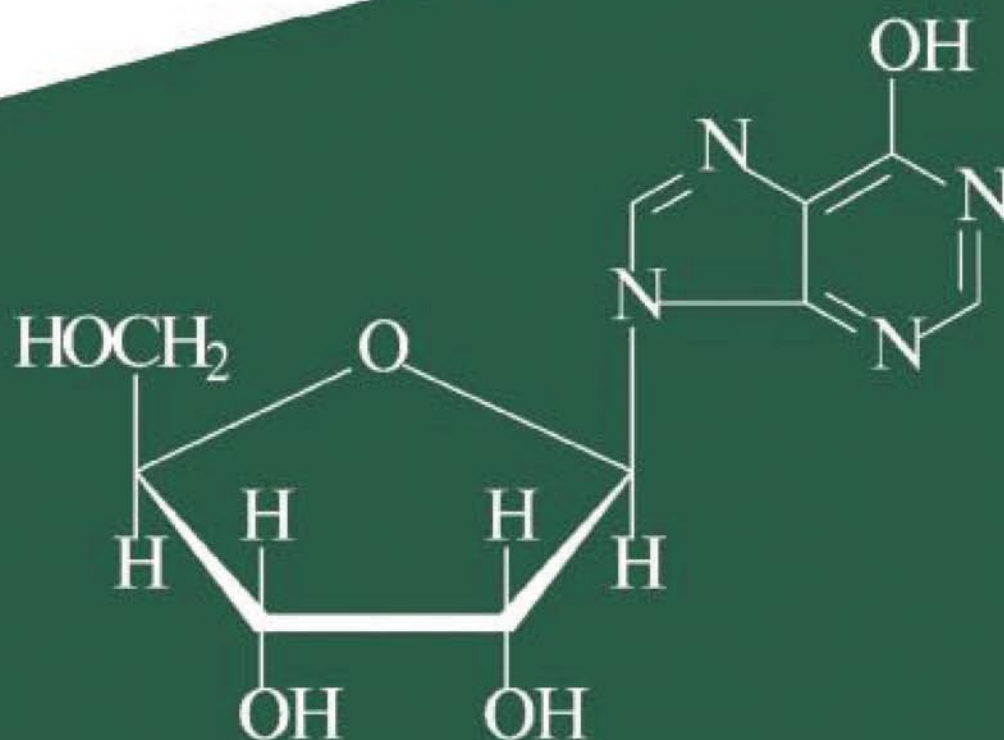




ISSN 0869-8406

БАШКИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ



Том 29 №4 2022

БАШКИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Основан в 1993 г.

Выходит 4 раза в год

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

ИЗДАТЕЛЬ: ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

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

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

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

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

РЕДКОЛЛЕГИЯ

НАТАЛИНИ Бенедетто – профессор Университета Перуджа, Италия

ИЛИШ Иштван – руководитель института фармацевтического анализа Университета Сегед, Венгрия

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

РЕДАКЦИЯ

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

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

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

ISSN 0869-8406

Журнал распространяется по подписке.

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

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

Журнал включен в «Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук» ВАК РФ по следующим специальностям и отраслям науки:

1.4.1. Неорганическая химия (химические науки),

1.4.2. Аналитическая химия (химические науки),

1.4.3. Органическая химия (технические науки),

1.4.3. Органическая химия (химические науки),

1.4.9. Биоорганическая химия (химические науки),

1.4.12. Нефтехимия (технические науки),

1.4.12. Нефтехимия (химические науки),

2.6.10. Технология органических веществ (технические науки),

2.6.10. Технология органических веществ (химические науки),

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

2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий (технические науки)

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

Сайт журнала: **www.bcj.rusoil.net**.

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

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

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

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

Подписано в печать 12.12.2022. Дата выхода в свет 19.12.2022.

Формат 60x84 ¹/₈. Усл. печ. л. 16,1. Тираж 500 экз. Заказ №181.

Содержание

Contents

Раздел 1.4.3.

Органическая химия

- | | | |
|---|----|--|
| Блохина Ю. С., Ялашкин Д. А., Зайнашев А. Т.,
Зорин А. В., Зорина Л. Н.
Синтез рацемических 3-оксикарбоновых кислот
и их эфиров | 5 | Blokhina Yu. S., Yalashkin D. A., Zaynashev A. T.,
Zorin A. V., Zorina L. N.
Synthesis of Racemic 3-Hydroxycarboxylic Acids
and Their Esters |
| Хлопотинин А. И., Лобанова Л. В., Бегунов Р. С.
Влияние электрофильных свойств
галогенаренов на региоселективность
реакции S_NAr с бензотриазолом | 10 | Khlopotinin A. I., Lobanova L. V., Begunov R. S.
The Effect of the Electrophilic Properties
of Halogenarenes on the Regioselectivity
of the Reaction of S_NAr with Benzotriazole |
| Гаджиева Г. Э.
Фунгицидная активность
норборненсодержащих оснований Манниха | 15 | Hajiyeva G. E.
Fungicide Activity
of Norbornene Contained Mannich Bases |
| Гибадуллина Н. Н., Докичев В. А.
О взаимодействии фторированных производных
ацетоуксусного эфира с формальдегидом
и первичными аминами | 28 | Gibadullina N. N., Dokichev V. A.
On the Interaction of Fluorinated Derivatives
of Acetoacetic Ether with Formaldehyde
and Primary Amines |
| Губайдуллин Р. Р., Шакурова Э. Р., Парфенова Л. В.
Синтез новых [3,2-b]фуран-конденсированных аналогов
тритерпеноидов лупанового ряда с использованием
Au-катализируемой гетероциклизации 1,3-диинных
производных | 33 | Gubaidullin R. R., Shakurova E. R., Parfenova L. V.
Synthesis of Novel [3,2-b]Furane-Fused Analogs
of Lupane Triterpenoids from Using of Au-Catalyzed
Heterocyclization of 1,3-Diyne Derivatives |
| Пицын Н. С., Мачтин В. А., Гробов А. М.
Особенности жидкофазного окисления α-акрилатов | 38 | Pitsyn N. S., Machtin V. A., Grobov A. M.
Features of Liquid-Phase Oxidation of α-Acrylates |
| Лихачева Н. А., Митрофанова В. В.
Сорбция ионов тяжелых металлов
гуминовыми веществами | 41 | Likhacheva N. A., Mitrofanova V. V.
Sorption of Heavy Metal Ions
by Humic Substances |
| Чанышева А. Р., Дибеева С. Т., Зорин В. В.
Стереонаправленная биотрансформация
1-(4-метилтиофенил)этанона | 49 | Chanysheva A. R., Dibaeva S. T., Zorin V. V.
Stereodirected Biotransformation
of 1-(4-Methylthiophenyl)Ethanone |
| Хуснитдинов К. Р., Мустафин И. А., Хурсан С. Л.,
Хуснитдинов Р. Н., Абдрахманов И. Б.,
Бадикова А. Д., Куляшова И. Н.
Синтез и антикоррозионные свойства производных
N- и <i>орто</i>-(2-циклопентенил)анилинов | 53 | Khusnitdinov K. R., Mustafin I. A., Khursan S. L.,
Khusnitdinov R. N., Abdrakhmanov I. B.,
Badikova A. D., Kulyashova I. N.
Synthesis and Anticorrosive Properties
of Derivatives of N- and <i>ortho</i>-(2-Cycloptenyl)anilines |
| Шарафутдинов В. М., Ильин В. М., Асфандиярова Л. Р.,
Хакимова Г. В., Ибрагимов И. Ф.
Ацилирование замещенных непредельных ариламинов | 57 | Sharafutdinov V. M., Il'in V. M., Asfandiyarova L. R.,
Khakimova G. V., Ibragimov I. F.
Acylation of Substituted Unsaturated Arylamines |
| Файзуллина Л. Х., Галимова Ю. С., Бадикова А. Д.,
Салихов Ш. М., Валеев Ф. А.
Внутримолекулярная оксациклизация
в производном аддукта Михаэля левоглюкозенона
и карбоэтоксиклододеканона | 62 | Faizullina L. Kh., Galimova Yu. S., Badikova A. D.,
Salikhov Sh. M., Valeev F. A.
Intramolecular Oxacyclization in a Derivative
of Michael's Adduct of Levoglucosenone
and Carboethoxycyclododecanone |

Содержание

Contents

Раздел 1.4.1.

Шабловский Я. О.
Нетермические эффекты в микроволновой химии
гетерогенных систем

68 Shablovsky Ya. O.
Nonthermal Effects in Microwave Chemistry
of Heterogeneous Systems

Массалимов И. А., Ильясова Р. Р., Мустафин А. Г.
Сравнение физико-химических и биологических
свойств наночастиц и механически активированных
микронных частиц оксида железа (III)

75 Massalimov I. A., Ilyasova R. R., Mustafin A. G.
Comparison of Physicochemical and Biological Properties
of Nanoparticles and Mechanically Activated Micron
Particles of Iron (III) Oxides

Мачехина К. И.
Кинетика окисления ионов железа (II)
кислородом воздуха в воде, содержащей ионы аммония,
соли жесткости и органические вещества

83 Machechina K. I.
Kinetics of Iron Ions Oxidation by Oxygen
in Water Containing Ammonium Ions, Hardness Salts
and Organic Substances

Раздел 1.4.12.

Мамедзаде Ф. А., Амирасланова М. Н., Рустамов Р. А.,
Ахмедбекова С. Ф., Азизбейли Э. И.
Синтез и исследование олигомерных производных оксида
пропилена и имидазолина на основе дистиллированных
природных нефтяных кислот и полиэтиленполиаминов

91 Mammadzada F. A., Amiraslanova M. N., Rustamov R. A.,
Ahmadbekova S. F., Azizbeyli E. I.
Synthesis and Study of Oligomeric Derivatives of Propylene
Oxide and Imidazoline Based on Distilled Natural Petroleum
Acids and Polyethylenepolyamines

Раздел 1.4.2

Станкевич С. В., Лысенко Н. К.
Применение акустической кавитации для сокращения
продолжительности гидролиза белков

97 Stankevich S. V., Lysenko N. K.
Acoustic Cavitation's Application for the Decrease of Time
Required for Protein Acidic Hydrolysis

Храмцова Л. А., Карасева Е. В.,
Шакирова Н. В., Колосницын В. С.
Растворимость серы в апротонных
дипольных растворителях

102 Khramtsova L. A., Karaseva E. V.,
Shakirova N. V., Kolosnitsyn V. S.
Solubility of Sulfur
in Aprotic Dipolar Solvents

Раздел 2.6.12.

Ахметов А. Ф., Ханов А. Р., Мустафин И. А.,
Бурангулов Д. Э., Судакова О. М.
Нанокатализ в нефтепереработке

110 Akhmetov A. F., Khanov A. R., Mustafin I. A.,
Burangulov D. Z., Sudakova O. M.
Nanocatalysis in Oil Refining

Юсупов М. Р., Ганцев А. В.,
Ахметов А. Ф., Умуракова К. Е.
Получение высокоплотного реактивного топлива путем
риформинга тяжелой бензиновой фракции производства
ароматических углеводородов

119 Yusupov M. R., Gantsev A. V.,
Akhmetov A. F., Umurakova K. E.
Production of High Density Jet Fuel
by Reforming Heavy Gasoline Fraction

Раздел 2.6.13.

Белова Т. П., Авфукова Л. С.
Сравнительная характеристика динамической сорбции
цветных металлов катионитом КУ-2-8
в натриевой и водородной формах

125 Belova T. P., Avfukova L. S.
Comparative Characteristics of Dynamic Sorption
of Non-Ferrous Metals by Cation Exchange Resin
KU-2-8 in Sodium and Hydrogen Forms

Неорганическая химия

Нефтехимия

Аналитическая химия

Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Процессы и аппараты химических технологий

Ю. С. Блохина (асп.), Д. А. Ялашкин (магистрант), А. Т. Зайнашев (к. х. н., доц.),
А. В. Зорин (к. х. н., доц.), Л. Н. Зорина (к. х. н., доц.)*

СИНТЕЗ РАЦЕМИЧЕСКИХ 3-ОКСИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ЭФИРОВ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра биохимии и технологии микробиологических производств,
*кафедра общей, аналитической и прикладной химии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: z.albert.t@mail.ru

Yu. S. Blokhina, D. A. Yalashkin, A. T. Zaynashev, A. V. Zorin, L. N. Zorina

SYNTHESIS OF RACEMIC 3-HYDROXYCARBOXYLIC ACIDS AND THEIR ESTERS

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

При взаимодействии α -карбаниона ацетата лития, полученного металлизацией уксусной кислоты диизопропиламидом лития в атмосфере аргона в абсолютизированном ТГФ, с пропаналем (или октаналем, 4-хлорбензальдегидом) при нормальных условиях (20–25 °С) образуются рацемические 3-оксипентановая, 3-оксидекановая или 3-(4-хлорфенил)-3-оксипропановая кислоты с выходами 34–52 %. Рацемические этил- 3-оксипентаноат, этил 3-оксидеканоат и этил 3-(4-хлорфенил)-3-оксипропаноат синтезировали путем взаимодействия этил 2-бромцинкацетата, полученного из этил бромацетата в присутствии цинка, с пропаналем (или октаналем, 4-хлорбензальдегидом) при кипячении в абсолютизированном ТГФ в атмосфере аргона с выходами 67–92 %. Реакция Реформатского с образованием 3-окси-эфиров протекает эффективнее по сравнению с реакцией 1,2-присоединения α -карбаниона ацетата лития к альдегидам, приводящей к образованию 3-оксикарбоновых кислот.

Ключевые слова: альдегиды; α -карбанионы; металлизирование; 1,2-присоединение, рацемические 3-оксикислоты; рацемические 3-оксиэфиры; реактивы Реформатского; этил бромацетат.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

Каркас 3-гидроксилкарбонила является важным фармакофором и ценным синтоном противоопухолевых средств и ряда антибиотиков. Поэтому разработка эффективных методов синтеза 3-оксикарбоновых кислот и их производных является чрезвычайно актуальной задачей¹.

Interaction of lithium acetate α -carbanion obtained by metallation of acetic acid with lithium diisopropylamide in an argon atmosphere in absolute THF with propanal (or octanal, 4-chlorobenzaldehyde) under normal conditions (20–25 °C), leads to racemic 3-hydroxypentanoic, 3-hydroxydecanoic or 3-(4-chlorophenyl)-3-hydroxypropanoic acid in 34–52 % yields. Racemic ethyl 3-hydroxypentanoate, ethyl 3-hydroxydecanoate, and ethyl 3-(4-chlorophenyl)-3-hydroxypropanoate were synthesized in reaction of ethyl 2-bromozinc acetate obtained from ethyl bromoacetate in the presence of zinc with propanal (or octanal, 4-chlorobenzaldehyde) at refluxing in absolute THF in an argon atmosphere with yields of 67–92 %. The Reformatsky reaction with the formation of 3-hydroxyesters proceeds more efficiently than the 1,2-addition reaction of lithium acetate α -carbanion to aldehydes that leads to the formation of 3-hydroxycarboxylic acids.

Key words: 1,2-addition; aldehydes; α -carbanions; metallation; racemic 3-hydroxy acids; racemic 3-hydroxyesters; Reformatsky's reagents; ethyl bromoacetate.

The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of Russia.

Ранее нами получены 2,2-диметил-², 2-алкил-³ и 3-фенилзамещенные эфиры 3-оксокарбоновых кислот⁴ и осуществлено их последующее восстановление борогидридом натрия с образованием рацемических 3-оксиэфиров, которые могут быть использованы в качестве образцов для идентификации методом энантиоселективной газо-

Дата поступления 01.09.22

жидкостной хроматографии энантимеров, полученных при стереонаправленном биовосстановлении 3-оксоэфиров.

В данной работе для получения других рацемических 3-оксикарбоновых кислот и их эфиров использовались реакции присоединения α -карбанионов к различным альдегидам.

Двойное депротонирование карбоновых кислот диалкиламидами лития является распространенным методом получения α -карбанионов ацилатов лития^{5,6}. Генерируемые таким образом α -карбанионы ацилатов лития при вовлечении в реакции 1,2-присоединения к альдегидам или кетонам используются в синтезе 3-оксикарбоновых кислот⁷.

Классическая реакция Реформатского является наиболее эффективной стратегией построения 3-оксикарбонильных соединений⁸. Она является эффективным синтетическим методом построения C–C-связи, который нашел широкое применение в органическом синтезе⁹.

На первом этапе в реакции 1,2-присоединения α -карбаниона ацетата лития к альдегидам по методике⁷ нами был синтезирован ряд рацемических 3-оксикарбоновых кислот с использованием альдегидов различного строения.

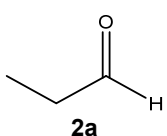
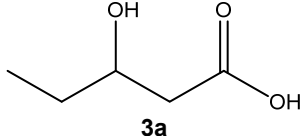
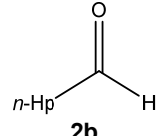
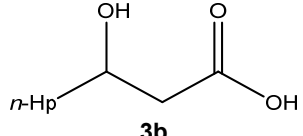
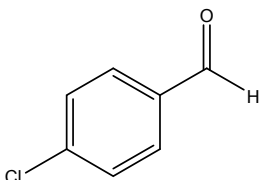
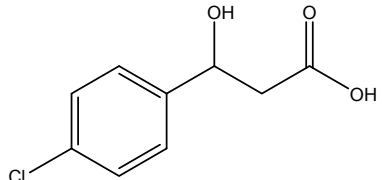
Установлено, что взаимодействие α -карбаниона ацетата лития, полученного металлизированием уксусной кислоты **1** диизопропиламидом лития (LDA) в атмосфере аргона в абсолютизированном тетрагидрофуране (ТГФ), с пропаналем **2a**, октаналем **2b** или 4-хлорбензальдегидом **2c** при нормальных условиях (20–25 °С) в течение 24 ч при мольном соотношении реагентов (1):(LDA):(2) = 1:2:1 приводит к образованию 3-оксипентановой (**3a**), 3-оксидекановой (**3b**) или 3-(4-хлорфенил)-3-оксипропановой (**3c**) кислот с выходами 34–52 % (табл. 1).

3-Оксикарбоновые кислоты **3a-c** были выделены из реакционной смеси экстракцией серным эфиром и идентифицированы с использованием методов ЯМР ¹H-, ¹³C-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии (ХМС).

С наибольшим выходом образуется 3-(4-хлорфенил)-3-оксипропановая (**3c**), а с наименьшим – 3-оксипентановая кислота (**3a**) (табл. 1).

Получение этиловых эфиров рацемических 3-оксикарбоновых кислот осуществляли, используя реакцию Реформатского¹⁰, взаимодействием α -галогенированных сложных эфиров с альдегидами в присутствии цинка (схема 1).

Таблица 1
Выходы 3-оксикислот **3a-c** в реакции* 1,2-присоединения альдегидов (**2a-c**) к α -карбаниону ацилата лития (**1**)

Альдегид	Продукт реакции	Выход от теоретического, %
 2a	 3a	34
 2b	 3b	40
 2c	 3c	52

* $t = 20-25^\circ\text{C}$; растворитель – ТГФ; инертная атмосфера (Ar); $\tau = 24$ ч; мольное соотношение (1):(LDA):(2) = 1:2:1.

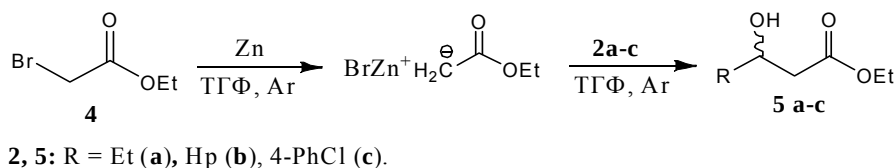


Схема 1

Синтез рацемических этил 3-оксипентаноата (**5a**), этил 3-оксидеканоата (**5b**) и этил 3-(4-хлорфенил)-3-оксипропаноата (**5c**) осуществляли по методике ¹¹ путем взаимодействия этил 2-бромцинкацетата, полученного из этил бром-ацетата **4** в присутствии цинка, с пропаналем (**2a**) [или октаналем (**2b**), 4-хлорбензальдегидом (**2c**)] при кипячении с обратным холодильником в абсолютизированном ТГФ в инертной атмосфере (аргон) при мольном соотношении реагентов (**2**):(**4**) = 1:1 (табл. 2).

Эфиры 3-оксикарбоновых кислот **5a-c** были выделены из реакционной смеси экстракцией серным эфиром и идентифицированы с использованием методов ЯМР ¹H-, ¹³C-спектроскопии и ХМС.

Из анализа величин выходов продуктов реакции этил бромацетата **4** с альдегидами **2a-c** (табл. 2) следует, что в ряду алифатических альдегидов с наибольшим выходом образуется этил 3-оксипентаноат (**5a**), а с наименьшим – этил 3-оксидеканоат (**5b**).

Таким образом, осуществлен синтез рацемических 3-оксикарбоновых кислот и их эфиров для их дальнейшего кинетического разделения на индивидуальные энантиомеры, причем реакция Реформатского с образованием 3-оксиэфиров протекает эффективнее по сравнению с реакцией 1,2-присоединения α -карбаниона ацетата лития к альдегидам, приводящей к образованию 3-оксикарбоновых кислот.

Экспериментальная часть

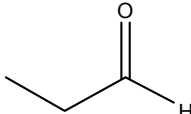
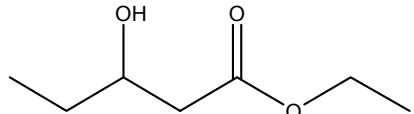
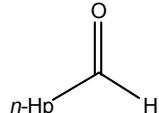
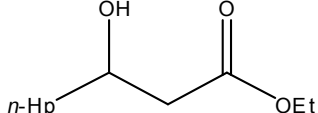
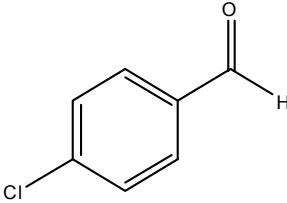
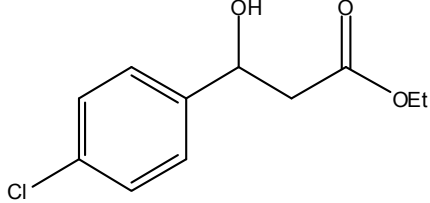
Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записаны в CDCl₃ на приборе Bruker AM-500 (рабочая частота 500.13 и 125.76 МГц соответственно), внутренний стандарт – ТМС. Хроматографический и масс-спектральный анализ проводили на хроматомасс-спектрометре GCMS-QP2010S Shimadzu (электронная ионизация при 70 эВ, диапазон детектируемых масс 33-350 Да). Использовали капиллярную колонку HP-1MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), температура испарителя 280 °С, температура ионизационной камеры 200 °С. Анализ проводили в режиме программирования температуры от 50 до 300 °С со скоростью 10 °С/мин, газ-носитель – гелий (1.1 мл/мин).

Методика синтеза 3-оксикарбоновых кислот.

В трехгорую колбу со свежеперегранным ТГФ, снабженную термометром, магнитной мешалкой и системой подачи инертного газа (Ar), добавляли 0.01 моль диизопропиламина. Смесь охлаждали до 0 °С и прикапывали 0.01 моль 2.0 М раствора *n*-BuLi в циклогексане. Содержимое колбы перемешивали в течение 25 мин при 0 °С. К полученному раствору LDA добавляли по каплям при перемешивании 0.005 моль уксусной кислоты **1**. Смесь нагревали до 30–35 °С и перемешивали 35 мин. Затем реакционную смесь охлаждали до 0 °С и добавляли 0.005 моль альдегида **2a-c**. Реакционную массу перемешивали 24 ч при комнатной температуре (20–25 °С). Далее к смеси приливали 30–40 мл дистиллированной воды, водный

Таблица 2

Выходы этиловых эфиров 3-оксикислот **5a-c при взаимодействии* этил бромацетата **4** с альдегидами **2a-c**.**

Альдегид	Продукт реакции	Выход от теоретического, %
 2a	 5a	92
 2b	 5b	67
 2c	 5c	76

* Кипячение; растворитель – ТГФ; инертная атмосфера (Ar), $\tau = 3$ ч; мольное соотношение (**2**):(**4**) = 1:1.

слой подкисляли слабым раствором HCl до pH 1.0 и дважды экстрагировали порциями по 25–30 мл диэтилового эфира. Объединенные эфирные экстракты концентрировали на роторно-пленочном испарителе. В результате получали продукты **3a-c** в виде вязкой желтовато-коричневой жидкости, которые анализировали методами газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ), ХМС, ЯМР ^1H - и ^{13}C -спектроскопии.

3-Оксипентаноат (3a). Спектр ЯМР ^1H (в CDCl_3 , δ , м.д.): 0,96 т (3H, CH_3 , J 5.0 Гц), 1,47-1,63 м (2H, CH_2), 2,41-2,61 м (2H, CH_2), 3,95-4,01 м (1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (в CDCl_3 , δ , м.д.): 9,69 (1C, CH_3), 29,26 (1C, CH_2), 40,65 (1C, CH_2), 69,45 (1C, CHOH), 177,19 (1C, C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 89 (66), 71 (100), 60 (26), 59 (43), 57(19), 55(10), 45 (13), 43 (77), 42 (22), 41 (19).

3-Оксидеканоат (3b). Спектр ЯМР ^1H (в CDCl_3 , δ , м.д.): 0,88 т (3H, CH_3 , J 7.0 Гц), 1,22-1,37 м (8H, CH_2), 1,22-1,60 м (2H, CH_2), 1,40-1,66 м (2H, CH_2), 2,44-2,60 м (2H, CH_2), 4,01-4,07 м (1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (в CDCl_3 , δ , м.д.): 14,06 (1C, CH_3), 22,63 (1C, CH_2), 25,44 (1C, CH_2), 29,20 (1C, CH_2), 29,42 (1C, CH_2), 31,78 (1C, CH_2), 36,46 (1C, CH_2), 41,10 (1C, CH_2), 68,09 (1C, CHOH), 175,43 (1C, C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 98 (15), 89 (100), 71 (14), 69 (34), 57 (91), 56 (21), 55 (36), 43 (71), 42 (15), 41 (53).

3-(4-Хлорфенил)-3-оксипропаноат (3c). Спектр ЯМР ^1H (в CDCl_3 , δ , м.д.): 2,49-2,60 м (2H, CH_2), 4,90-4,97 м (1H, CH), 7,32-7,42 м (2H, CH_{Ar}), 7,54-7,60 м (2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (в CDCl_3 , δ , м.д.): 39,95 (1C, CH_2), 69,25 (1C, CHOH), 129,49 (2C, 2CH), 130,39 (2C, 2CH), 134,22 (1C, CCl_{Ar}), 140,39 (1C, CH_{Ar}), 172,51 (1C, C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 158 (21), 156 (63), 141 (33), 139 (100), 113 (16), 111 (50), 75 (38), 74 (17), 51 (13), 50 (27).

Методика синтеза этиловых эфиров 3-оксикарбоновых кислот

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, хлоркальциевой трубкой и системой подачи аргона, добавляли 25 мл абсолютизированного ТГФ и 0.023 моль цинка (пыль), а так-

же смесь 0.0108 моль этилбромацетата (**4**) и 0.0072 моль альдегида (**2a-c**). Для иницирования реакции вносили кристаллик иода. Смесь нагревали при 65 °С. Через 1 ч реакцию останавливали. После охлаждения и промывки реакционной смеси 25 мл дистиллированной воды, 20 мл слабокислым раствором HCl, экстракции этилацетатом (2×25 мл) и упаривания при пониженном давлении получали жидкие продукты **5b-c**, которые анализировали методами ГЖХ, ХМС, ЯМР ^1H - и ^{13}C -спектроскопии.

Этил 3-оксипентаноат (5a). Спектр ЯМР ^1H (в CDCl_3 , δ , м.д.): 0,97 т (3H, CH_3 , J 5.0 Гц), 1,28 т (3H, CH_3), 1,49-1,69 м (2H, CH_2), 2,37-2,55 м (2H, CH_2), 3,89-3,99 м (1H, CH), 4,12-4,18 к (2H, OCH_2 , J 7.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (в CDCl_3 , δ , м.д.): 9,82 (1C, CH_3), 14,19 (1C, CH_3), 29,40 (1C, CH_2), 40,90 (1C, CH_2), 60,68 (1C, OCH_2), 69,39 (1C, CHOH), 173,15 (1C, C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 117 (80), 89 (42), 88 (29), 71 (92), 60 (36), 59 (45), 57 (26), 45 (23), 43 (100), 42 (27).

Этил 3-оксидеканоат (5b). Спектр ЯМР ^1H (в CDCl_3 , δ , м.д.): 0,78 т (3H, CH_3), 0,96 т (3H, CH_3), 1,20-1,70 м (12H, CH_2), 2,24-2,57 м (2H, CH_2), 3,94-4,06 м (1H, CH), 4,15 к (2H, OCH_2 , J 7.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (в CDCl_3 , δ , м.д.): 9,69 (1C, CH_3), 14,06 (1C, CH_3), 22,50 (1C, CH_2), 25,31 (1C, CH_2), 29,07 (1C, CH_2), 29,29 (1C, CH_2), 31,65 (1C, CH_2), 36,33 (1C, CH_2), 40,97 (1C, CH_2), 60,55 (1C, OCH_2), 67,96 (1C, CHOH), 175,30 (1C, C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 98 (15), 89 (100), 71 (14), 69 (34), 57 (91), 56 (21), 55 (36), 43 (71), 42 (15), 41 (53).

Этил 3-(4-хлорфенил)-3-оксипропаноат (5c). Спектр ЯМР ^1H (в CDCl_3 , δ , м.д.): 1,23 т (3H, CH_3 , J 7.0 Гц), 2,64-2,76 м (2H, CH_2), 4,17 к (2H, OCH_2 , J 7.1 Гц), 5,06-5,14 м (1H, CH), 7,21-7,35 м (4H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (в CDCl_3 , δ , м.д.): 14,13 (1C, CH_3), 43,20 (1C, CH_2), 61,01 (1C, OCH_2), 69,64 (1C, CHOH), 127,09 (2C, 2 CH_{Ar}), 128,68 (2C, 2 CH_{Ar}), 133,47 (1C, CCl_{Ar}), 141,02 (1C, CH_{Ar}), 172,26 (1C, C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 228 (16), 143 (27), 141 (100), 139 (59), 113 (26), 88 (53), 77 (75), 61 (15), 60 (26), 43 (19).

Литература

1. Paterson I., Chen D. Y.-K., Coster, M. J., Acena J. L., Bach nJ., Gibson K. R. L. E., Oballa R. M., Trieselmann T., Wallace D. J., Hodgson A. P., Norcross R. D. Stereocontrolled Total Synthesis of (+)-Altohyrtin A/Spongistatin 1 // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2001. – V.40. – Pp. 4055-4060.
2. Тлямова И. Р., Зайнашев А. Т. Зорин А. В., Зорина Л. Н. Синтез рацемических α,α -диметилзамещенных эфиров β -оксикарбоновых кислот // *Баш. хим. ж.* – 2018. – Т. 25, №1. – С.83-89.

References

1. Paterson I., Chen D. Y.-K., Coster M. J., Ace?a J. L., Bach, nJ., Gibson K. R., L. E. Oballa R. M., Trieselmann T., Wallace D. J. Hodgson, A. P.; Norcross, R. D. [Stereocontrolled Total Synthesis of (+)-Altohyrtin A/Spongistatin 1] *Angew. Chem., Int. Ed.* 2001, 40, pp. 4055-4060.
2. Tlyamova I. R., Zajnashev A. T. Zorin A. V., Zorina L. N. *Sintez ratsemicheskikh α,α -dimetilzameshennykh ehfirov β -oksikarbonovykh kislot* [Synthesis of racemic α , α -dimethyl-substituted esters of β -hydroxycar-

3. Горбатов П. Д., Аздерханова Г. С., Зайнашев А. Т., Зорин А. В., Зорина Л. Н. Синтез рацемических 2-алкилзамещенных эфиров этил 3-окси-3-фенилпропаноата // Баш. хим. ж. – 2019. – Т. 26, №1. – С.23-28.
4. Нуриев Р. И., Блохина Ю. С., Зайнашев А. Т., Зорин А. В., Зорина Л. Н. Синтез рацемических 2-алкилзамещенных эфиров этил 3-оксигексаноата // Баш. хим. ж. – 2021. – Т. 28, № 1. – С.16-21.
5. Уэйкфилд Б.Н. Методы синтеза с использованием литийорганических соединений. – М.: Мир, 1991. – 184 с.
6. А. Р. Чанышева, А. В. Зорин, В. С. Климаков, Л. В. Спирихин, В. В. Зорин Нуклеофильное замещение и окислительное сочетание в реакции металлированного ацетата лития с 1, 2-дибромэтаном // Баш. хим. ж. – 2009. – Т.16, №2. – С.165-166.
7. Moersch G. W., Burkett A. R. A. The Synthesis of β -Hydroxy Acids Using α -Lithiated Carboxylic Acid Salts // The Journal of Org. Chem. – 1971. – V.36, №8. – Pp.1149-1151.
8. Choppin S., Ferreiro-Medeiros L., Barbarottoa M., Colobert F. Recent advances in the diastereoselective Reformatsky-type reaction // Chem. Soc. Rev. – 2013. – V.42. – Pp.937-949.
9. Yun J.-J., Zhi M.-L., Shi W.-X., Chu X.-Q., Shen Z.-L., Loh T.-P. Indium(III)-Catalyzed Hydration and Hydroalkoxylation of α,β -Unsaturated Ketones in Aqueous Media // Adv. Synth. Catal. – 2018. – V.360. – P.2632.
10. Liu X.-Y., Li X.-R., Zhang C., Chu X.-Q., Rao W., Loh T.-P., & Shen Z.-L. Iron(0)-Mediated Reformatsky Reaction for the Synthesis of β -Hydroxyl Carbonyl Compounds // Organic Letters. – 2019. – V.21, №15. – Pp.5873-5878.
11. Несмеянов А.Н., Кочешков К.А. Методы элементорганической химии (цинк, кадмий). – М.: Наука, 1964. – 464 с.
- boxylic acids]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2018, vol.25, no.1, pp.83-89.
3. GorbatoV P.D., Azderkhanova G.S., Zaynashev A.T., Zorin A.V., Zorina L.N. *Sintez ratssemicheskikh 2-alkilzameshchennykh efirov etil 3-oksi-3-fenilpropanoata* [Synthesis of racemic 2-alkyl substituted esters ethyl 3-hydroxy-3-phenylpropanoate] *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2019, vol.26, no.1, pp.23-28.
4. Nuriev R.I., Blokhina Iu.S., Zaynashev A.T., Zorin A.V., Zorina L.N. *Sintez ratssemicheskikh 2-alkilzameshchennykh efirov etil 3-oksigeksanoata* [Synthesis of racemic 2-alkyl substituted ethyl 3-hydroxyhexanoate] *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2021, vol.28, no.1, pp.16-21.
5. Wakefield B. J. [Organolithium Methods]. Publ. by Academic Press, UK, 1988, 189 p.
6. Chanysheva A. R., Zorin A. V., Klimakov V. S., Spirikhin L. V., Zorin V. V. *Nukleofil'noe zameshchenie i oksitel'noe sochetanie v reaktsii metallirovannogo atsetata litiya s 1, 2-dibrometanom* [Nucleophilic substitution and oxidative coupling in reaction of metallated lithium salt of acetic acid with 1,2-dibromoethane] *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2009, vol.16, no.2, pp.165-166.
7. Moersch G. W., Burkett A. R. A. [The Synthesis of β -Hydroxy Acids Using α -Lithiated Carboxylic Acid Salts]. *The Journal of Org. Chem.*, 1971, vol. 36, no.8, pp.1149-1151.
8. Choppin S., Ferreiro-Medeiros L., Barbarottoa M., Colobert F. [Recent advances in the diastereoselective Reformatsky-type reaction]. *Chem. Soc. Rev.* 2013, vol.42. pp.937-949.
9. Yun J.-J., Zhi M.-L., Shi W.-X., Chu X.-Q., Shen Z.-L., Loh T.-P. [Indium(III)-Catalyzed Hydration and Hydroalkoxylation of α,β -Unsaturated Ketones in Aqueous Media]. *Adv. Synth. Catal.*, 2018, vol.360, p.2632.
10. Liu X.-Y., Li X.-R., Zhang C., Chu X.-Q., Rao W., Loh T.-P., & Shen Z.-L. [Iron(0)-Mediated Reformatsky Reaction for the Synthesis of β -Hydroxyl Carbonyl Compounds]. *Organic Letters*, 2019, vol.21, pp.5873-5878.
11. Nesmeyanov A. N., Kocheshkov K. A. *Metody elementoorganicheskoy khimii (tsink, kadmiy)* [Methods of organoelement chemistry (zinc, cadmium)]. Moscow, Nauka Publ., 1964, 464 p.

А. И. Хлопотинин (асп.), Л. В. Лобанова (студ.), Р. С. Бегунов (к.х.н., доц.)

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫХ СВОЙСТВ ГАЛОГЕНАРЕНОВ НА РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ РЕАКЦИИ S_NAr С БЕНЗОТРИАЗОЛОМ

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
институт фундаментальной и прикладной химии
150003, г. Ярославль, ул. Советская, 14; e-mail: begunov@bio.uniyar.ac.ru

A. I. Khlopotinin, L. V. Lobanova, R. S. Begunov

THE EFFECT OF THE ELECTROPHILIC PROPERTIES OF HALOGENARENES ON THE REGIOSELECTIVITY OF THE REACTION OF S_NAr WITH BENZOTRIAZOLE

Yaroslavl State University
14, Sovetskaya Str., 150003, Yaroslavl, Russia; e-mail: begunov@bio.uniyar.ac.ru

Исследовано влияние электрофильных свойств галогенаренов на региоселективность реакции S_NAr с бензотриазолом, в ходе которой происходит образование двух продуктов замещения: 1- и 2-арилпроизводных бензотриазола. Установлено, что соотношение 1- и 2-замещенных продуктов зависит от силы электрофила. С увеличением электронацепторных свойств заместителя в галогенарене количество 2-арилпроизводного бензотриазола уменьшается. Наибольшая селективность образования 1-замещенного продукта наблюдалась при использовании в качестве субстрата 2,4-динитрохлорбензола.

Ключевые слова: N-арилбензотриазолы; бензотриазол; *орто*-нитрогалогенарены; реакция ароматического нуклеофильного замещения; региоселективность.

Исследование выполнено в рамках Программы развития ЯрГУ, проект № П2-К-1-Г-1/2021.

Бензотриазолы, так же, как и большинство азотсодержащих гетероциклов относятся к широко распространенным фармакофорам^{1–4}. Наиболее простым путем их введения в молекулу потенциального биологически активного соединения является реакция нуклеофильного замещения. Бензотриазолы являются достаточно хорошими N-нуклеофилами и легко вступают в реакции с активированными галогенаренами^{5–10}. В отличие от, например, бензимидазолов, в ходе реакции S_NAr возможно образование двух изомерных про-

The effect of the electrophilic properties of halogenarenes on the regioselectivity of the reaction of S_NAr with benzotriazole was studied, during which two substitution products were formed: 1- and 2-aryl derivatives of benzotriazole. It was found that the ratio of 1- and 2-substituted products depended on the strength of the electrophile. With an increase in the electron-withdrawing properties of the substituent in haloarene, the amount of the 2-aryl derivative of benzotriazole decreased. The highest selectivity for the formation of the 1-substituted product was observed when 2,4-dinitrochlorobenzene was used as a substrate.

Key words: aromatic nucleophilic substitution reaction; benzotriazole; N-arylbenzotriazoles; *ortho*-nitrohalogenarenes; regioselectivity.

The study was carried out within the framework of the YSU Development Program, project No. P2-K-1-G-1/2021.

дуктов: 1- и 2- замещенных бензотриазолов^{11–14}. Этот факт может быть использован для разработки эффективного способа одновременного получения двух арилпроизводных бензотриазола, содержание каждого из которых в реакционной массе должно быть значительным. Следует отметить, что индивидуальный синтез 1- и 2-арилзамещенного бензотриазола – достаточно трудоемкая процедура, к тому же требующая наличия множества разнообразных субстратов и реагентов^{15–21}.

Как было установлено ранее²², наибольшая селективность по 2-замещенному продукту при взаимодействии бензотриазола с 1-хлор-2-нитро-4-

Дата поступления 28.08.22

(трифторметил)бензолом наблюдалась при 40 °С. При этом 100%-ная конверсия достигалась через 7 ч. С увеличением температуры проведения реакции S_NAr количество 2-(2-нитроарил)бензотриазола уменьшалось.

В продолжение этих исследований в данной работе было изучено влияние *орто*-нитрогалогенаренов на селективность реакции нуклеофильного ароматического замещения. Взаимодействие субстратов **1a-e** с бензотриазолом **2** проводили в ДМФА в присутствии K_2CO_3 (схема 1). В качестве критерия оценки региоселективности реакции S_NAr использовали соотношение образующихся изомеров. Применение данного критерия корректно только в случае суммарного выхода изомеров более 95%. При низком выходе не понятно, какой из изомеров терялся в ходе выделения.

В качестве электрофилов использовались *орто*-нитрогалогенарены, содержащие различные по силе электроноакцепторные группы (R). Поэтому время наступления 100% -ной конверсии фиксировалось для соединений **1d,e** через 5 ч, **1b,c** – 7 ч и **1a** – 18 ч. Состав реакционной массы

анализировали с помощью ^1H ЯМР спектроскопии. Соотношение продуктов **3** и **4** определялось как соотношение интегрированных площадей пиков сигналов протонов 1-(2-нитроарил)- и 2-(2-нитроарил)бензотриазолов. В качестве характеристичного был выбран сигнал наименее экранированного протона H^3 N-арильного фрагмента (рис. 1).

Данные по влиянию структуры электрофила на региоселективность реакции нуклеофильного ароматического замещения представлены в табл. 1.

Таблица 1
Влияние электрофильных свойств галогенарена на соотношение изомерных продуктов реакции S_NAr с бензотриазолом*

№	R	Σ выход, %	Соотношение** 3 : 4	H^3 , м.д.	
				3	4
1	Cl (a)	96	1 : 0.66	8.51	8.43
2	COOEt (b)	98	1 : 0.52	8.72	8.58
3	CF ₃ (c)	98	1 : 0.46	9.07	8.70
4	CN (d)	96	1 : 0.42	8.96	8.85
5	NO ₂ (e)	97	1 : 0.15	9.08	9.04

*40 °С; 5 ч для **e,d**; 7 ч для **b,c**; 18 ч для **a**; K_2CO_3 ; ДМФА;

** согласно данным ^1H ЯМР спектроскопии

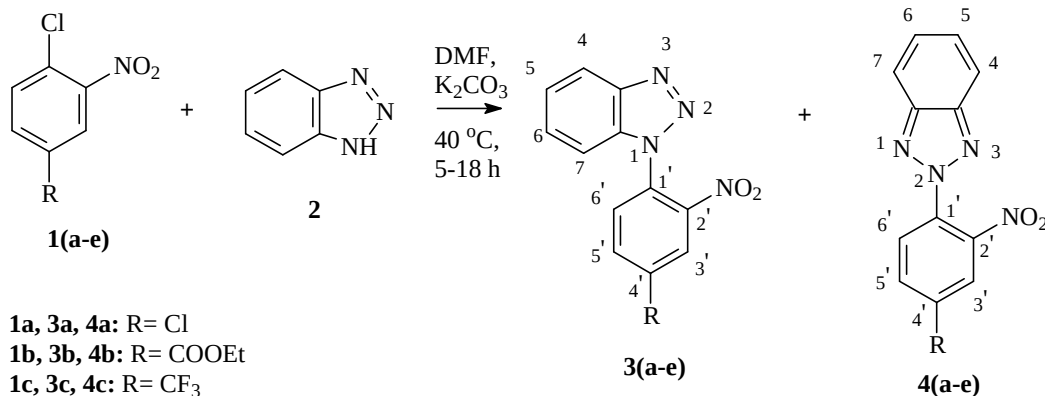


Схема 1

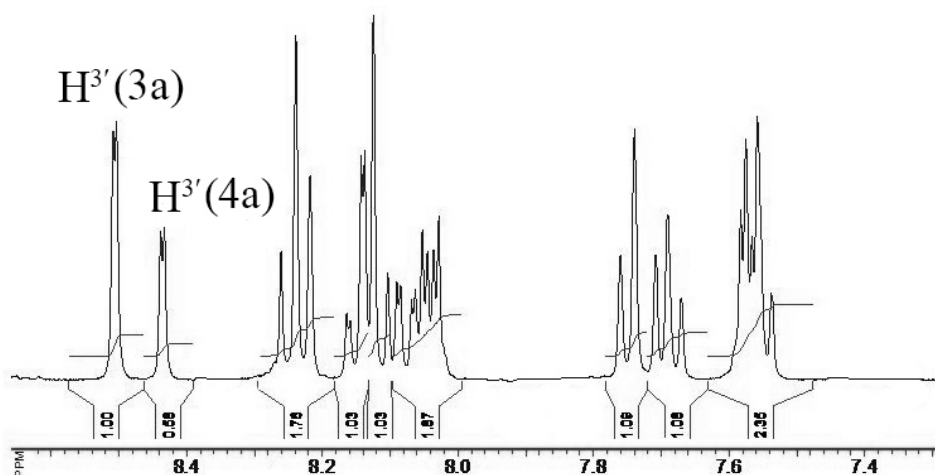


Рис. 1. Фрагмент ^1H ЯМР спектра смеси продуктов реакции S_NAr бензотриазола с 1,4-дихлор-2-нитробензолом (**1a**)

Из табл. 1 видно, что соотношение изомерных N-арилпроизводных бензотриазола сильно зависело от электронодефицитности субстрата. С увеличением электроноакцепторных свойств заместителя (R) в электрофиле селективность по 2-арилзамещенному бензотриазолу **4** уменьшалась. Меньше всего данного продукта образовывалось при взаимодействии бензотриазола **2** с 2,4-динитрохлорбензолом **1e**. Больше всего – в ходе реакции с 1,4-дихлор-2-нитробензолом (**1a**).

Все продукты реакции S_NAg были выделены в индивидуальном виде. Их строение доказано с помощью ^1H ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения.

Экспериментальная часть

Температуры плавления определяли на приборе PolyTherm A со скоростью нагревания $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ и не корректировали. Спектры ЯМР регистрировали на приборе «Bruker DRX-400» для растворов $\text{DMSO}-d_6$ при $30\text{ }^\circ\text{C}$. В качестве эталона для отсчета химических сдвигов использовали сигналы остаточных протонов растворителя в ЯМР ^1H (δ Н 2,50 м.д.). Масс-спектры высокого разрешения зарегистрированы на приборе Bruker micrOTOF II, тип ионизации (Source Type) ESI.

*Общая методика одновременного синтеза соединений **3a-e** и **4a-e**.*

Реакционную смесь, содержащую 5 г (42 ммоль) бензотриазола **2**, 8.69 г (63 ммоль) безводного K_2CO_3 и 44.1 ммоль орто-нитрогалогенарена **1a-e** нагревали до $40\text{ }^\circ\text{C}$ и перемешивали 5 ч для **1d,e**, 7 ч для **1b,c**, 18 ч для **1a**. Охлаждали и выливали в воду. Выпавший осадок отфильтровывали, несколько раз промывали водой и сушили.

*Методика разделения смеси продуктов **3** и **4**.*

Полученную смесь веществ **3** и **4** перекристаллизовывали в кипящем изопропанол. После охлаждения выпавший осадок отфильтровывали под вакуумом и промывали небольшим количеством изопропанола и гексана. Полученное кристаллическое вещество **3** сушили. Фильтрат упаривали, сухой остаток экстрагировали в горячем гексане. Выпавший из гексана осадок **4** отфильтровывали и сушили.

1-(2-нитро-4-хлорфенил)-1H-бензотриазол (3a). Выход 4.73 г (41%). $T_{\text{пл.}}$ 118–121 $^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 7.58 (тд, 1H, H^5 , J 8.3, 1.0 Гц), 7.69 (тд, 1H, H^6 , J 8.3, 1.0 Гц), 7.76 (д, 1H, H^7 , J 8.2 Гц), 8.14 (м, 2H, $H^{4,5}$), 8.25 (д, 1H, H^6 , J 8.5 Гц), 8.51 (д, 1H, H^3 , J 1.8 Гц). HRMS: m/z вычислено $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}$ 275.6650 $[\text{M}+\text{H}]^+$, найдено 275.6632.

2-(2-нитро-4-хлорфенил)-2H-бензотриазол (4a). Выход 3.23 г (28%). $T_{\text{пл.}}$ 100–104 $^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 7.55 (м, 2H, $H^{5,6}$), 8.04 (м, 2H, $H^{4,7}$), 8.08 (дд, 1H, H^5 , J 8.5, 1.5 Гц), 8.23 (д, 1H, H^6 , J 8.5 Гц), 8.43 (д, 1H, H^3 , J 1.9 Гц). HRMS: m/z вычислено $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}$ 275.6643 $[\text{M}+\text{H}]^+$, найдено 275.6639.

1-[2-нитро-4-(этоксикарбонил)фенил]-1H-бензотриазол (3b). Выход 6.03 г (46%). $T_{\text{пл.}}$ 115–119 $^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.39 (м, 3H, CH_3), 4.45 (м, 2H, CH_2), 7.58 (тд, 1H, H^5 , J 8.3, 1.0 Гц), 7.72 (тд, 1H, H^6 , J 8.3, 1.0 Гц), 7.81 (д, 1H, H^7 , J 8.2 Гц), 8.24 (м, 2H, $H^{4,6'}$), 8.49 (дд, 1H, H^5 , J 8.5, 1.5 Гц), 8.72 (д, 1H, H^3 , J 1.8 Гц). HRMS: m/z вычислено $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$ 313.2850 $[\text{M}+\text{H}]^+$, найдено 313.2845.

2-[2-нитро-4-(этоксикарбонил)фенил]-2H-бензотриазол (4b). Выход 3.15 г (24%). $T_{\text{пл.}}$ 103–105 $^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.35 (м, 3H, CH_3), 4.45 (м, 2H, CH_2), 7.58 (м, 2H, $H^{5,6}$), 8.04 (м, 2H, $H^{4,7}$), 8.37 (д, 1H, H^6 , J 8.4 Гц), 8.44 (дд, 1H, H^5 , J 8.5, 1.5 Гц), 8.58 (д, 1H, H^3 , J 1.9 Гц). HRMS: m/z вычислено $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$ 313.2844 $[\text{M}+\text{H}]^+$, найдено 313.2841.

1-[2-нитро-4-(трифторметил)фенил]-1H-бензотриазол (3c). Выход 6.47 г (50%). $T_{\text{пл.}}$ 133–136 $^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 7.61 (тд, 1H, H^5 , J 8.3, 1.0 Гц), 7.77 (тд, 1H, H^6 , J 8.3, 1.0 Гц), 7.85 (д, 1H, H^7 , J 8.4 Гц), 8.28 (д, 1H, H^4 , J 8.4 Гц), 8.40 (д, 1H, H^6 , J 8.8 Гц), 8.81 (дд, 1H, H^5 , J 8.8, 2.5 Гц), 9.07 (д, 1H, H^3 , J 2.6 Гц). HRMS: m/z вычислено $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_2$ 309.2196 $[\text{M}+\text{H}]^+$, найдено 309.2191.

2-[2-нитро-4-(трифторметил)фенил]-2H-бензотриазол (4c). Выход 3.37 г (26%). $T_{\text{пл.}}$ 104–106 $^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 7.59 (м, 2H, $H^{5,6}$), 8.06 (м, 2H, $H^{4,7}$), 8.38 (д, 1H, H^5 , J 7.8 Гц), 8.49 (д, 1H, H^6 , J 8.5 Гц), 8.70 (д, 1H, H^3 , J 2.1 Гц). HRMS: m/z вычислено $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_2$ 309.2189 $[\text{M}+\text{H}]^+$, найдено 309.2186.

1-(4-циано-2-нитрофенил)-1H-бензотриазол (3d). Выход 5.79 г (52%). $T_{\text{пл.}}$ 221–223 $^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 7.61 (тд, 1H, H^5 , J 8.3, 1.5 Гц), 7.73 (тд, 1H, H^6 , J 8.3, 1.2 Гц), 7.83 (д, 1H, H^7 , J 8.4 Гц), 8.25 (д, 1H, H^4 , J 8.3 Гц), 8.35 (д, 1H, H^6 , J 8.5 Гц), 8.54 (дд, 1H, H^5 , J 8.3, 1.5 Гц), 8.96 (д, 1H, H^3 , J 1.8 Гц). HRMS: m/z вычислено $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_2$ 266.2320 $[\text{M}+\text{H}]^+$, найдено 266.2315.

2-(4-циано-2-нитрофенил)-2H-бензотриазол (4d). Выход 2.12 г (19%). $T_{\text{пл.}}$ 165–166 $^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 7.57 (м, 2H, $H^{5,6}$), 8.06 (м, 2H, $H^{4,7}$), 8.45 (м, 2H, $H^{5,6'}$), 8.85 (д, 1H, H^3 , J 1.7 Гц). HRMS: m/z вычислено $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_2$ 266.2308 $[\text{M}+\text{H}]^+$, найдено 266.2304.

1-(2,4-динитрофенил)-1H-бензотриазол (3e). Выход 9.22 г (77%). $T_{пл}$ 175–178 °C. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., J/Гц): 7.61 (тд, 1H, H^5 , J 7.7, 0.9 Гц), 7.76 (тд, 1H, H^6 , J 8.3, 1.0 Гц), 7.85 (д, 1H, H^7 , J 8.4 Гц), 8.28 (д, 1H, H^4 , J 8.4 Гц), 8.39 (д, 1H, $H^{6'}$, J 8.7 Гц), 8.81 (дд, 1H, $H^{5'}$, J 8.8, 2.0 Гц), 9.08 (д, 1H, H^3 , J 2.5 Гц). HRMS: m/z вычислено $C_{12}H_7N_5O_4$ 286.2198 [M+H] $^+$, найдено 286.2194.

2-(2,4-динитрофенил)-2H-бензотриазол (4e). Выход 0.72 г (6%). $T_{пл}$ 165–167 °C. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., J/Гц): 7.6 (м, 2H, $H^{5,6}$), 8.07 (м, 2H, $H^{4,7}$), 8.53 (д, 1H, H^6 , J 8.8), 8.75 (дд, 1H, $H^{5'}$, J 8.9, 1.2 Гц), 9.04 (д, 1H, $H^{3'}$, J 2.4 Гц). HRMS: m/z вычислено $C_{12}H_7N_5O_4$ 286.2186 [M+H] $^+$, найдено 286.2182.

Литература

1. Abou-Seri S. M., Farag N. A., Hassan G. S. Novel Diphenylamine 2,4'-Dicarboxamide Based Azoles as Potential Epidermal Growth Factor Receptor Inhibitors: Synthesis and Biological Activity // Chemical and Pharmaceutical Bulletin. – 2011. – Т.59, №9. – Pp.1124-1132.
2. Kassab A. E., Hassan R. A. Novel benzotriazole Nacylarylhydrazone hybrids: design, synthesis, anticancer activity, effects on cell cycle profile, caspase-3 mediated apoptosis and FAK inhibition // Bioorganic chemistry. – 2018. – Т.80. – Pp.531-544.
3. Zhang A., Yue, Y., Yang J., Shi J., Tao K., Jin H., Hou T. Design, synthesis, and antifungal activities of novel aromatic carboxamides containing a diphenylamine scaffold // Journal of agricultural and food chemistry. – 2019. – Т.67, №17. – Pp.5008-5016.
4. Saour K. Y., Atto R. A. Synthesis of new levofloxacin derivatives and their biological activity // Pharmacie Globale. – 2012. – Т.3, №1. – Pp.1-5.
5. Lee H. G., Won J. E., Kim M. J., Park S. E., Jung K. J., Kim B. R., Lee S. G., Yoon Y. J. TBAF-assisted copper-catalyzed N-arylation and benzylation of benzazoles with aryl and benzyl halides under the ligand/base/solvent-free conditions // The Journal of organic chemistry. – 2009. – V.74, №15. – Pp.5675-5678.
6. Beletskaya I. P., Davydov D. V., Moreno-Manas M. P. Pd- and Cu-catalyzed selective arylation of benzotriazole // Tetrahedron letters. – 1998. – V.39, №31. – Pp.5617-5620.
7. Mukhopadhyay C., Tapaswi P. K. [Highly efficient and simple catalytic system for the N-arylation of some hindered aza-heterocycles in water]. Synthetic Communications, 2012, V.42, №15. – Pp.2217-2228.
8. Antilla J. C., Baskin J. M., Barder T. E., Buchwald S. L. Copper-diamine-catalyzed N-arylation of pyrroles, pyrazoles, indazoles, imidazoles, and triazoles // The Journal of organic chemistry. – 2004. – V.69, №17. – Pp.5578-5587.
9. Panda N., Jena A. K., Mohapatra S., Rout S. R. Copper ferrite nanoparticle-mediated N-arylation of heterocycles: a ligand-free // Tetrahedron letters. – 2011. – V.52, №16. – Pp.1924-1927.
10. Zhao J., Song T., Zhu S., Xu L. Solvent controlled regioselective reaction of 1,2,3-benzotriazole (BtH) with pentafluorobenzene derivatives // Tetrahedron. – 2011. – V.67, №5. – Pp.910-914.
11. Katritzky A. R., Wu J. A simple, versatile synthetic route to N-1-aryl-, heteroaryl-, acylmethyl-, carboxymethyl- and alkyl-benzotriazoles via regiospecific or highly regioselective substitutions of benzotriazole // Synthesis. – 1994. – Т.1994, №06. – Pp.597-600.

References

1. Abou-Seri S. M., Farag N. A., Hassan G. S. [Novel Diphenylamine 2,4'-Dicarboxamide Based Azoles as Potential Epidermal Growth Factor Receptor Inhibitors: Synthesis and Biological Activity]. Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 2011, vol.59, no.9, pp.1124-1132.
2. Kassab A. E., Hassan R. A. [Novel benzotriazole Nacylarylhydrazone hybrids: design, synthesis, anticancer activity, effects on cell cycle profile, caspase-3 mediated apoptosis and FAK inhibition]. Bioorganic chemistry, 2018, vol.80, pp.531-544. doi: 10.1016/j.bioorg.2018.07.008.
3. Zhang A., Yue, Y., Yang J., Shi J., Tao K., Jin H., Hou T. [Design, synthesis, and antifungal activities of novel aromatic carboxamides containing a diphenylamine scaffold]. Journal of agricultural and food chemistry, 2019, vol.67, no.17, pp.5008-5016.
4. Saour K. Y., Atto R. A. [Synthesis of new levofloxacin derivatives and their biological activity]. Pharmacie Globale, 2012, vol.3, no.1, pp.1-5.
5. Lee H. G., Won J. E., Kim M. J., Park S. E., Jung K. J., Kim B. R., Lee S. G., Yoon Y. J. [TBAF-assisted copper-catalyzed N-arylation and benzylation of benzazoles with aryl and benzyl halides under the ligand/base/solvent-free conditions]. The Journal of organic chemistry, 2009, vol.74, no.15, pp.5675-5678. doi: 10.1021/jo900752z.
6. Beletskaya I. P., Davydov D. V., Moreno-Manas M. P. [Pd- and Cu-catalyzed selective arylation of benzotriazole]. Tetrahedron letters, 1998, vol.39, no.31, pp.5617-5620.
7. Mukhopadhyay C., Tapaswi P. K. [Highly efficient and simple catalytic system for the N-arylation of some hindered aza-heterocycles in water]. Synthetic Communications, 2012, vol.42, no.15, pp.2217-2228.
8. Antilla J. C., Baskin J. M., Barder T. E., Buchwald S. L. [Copper-diamine-catalyzed N-arylation of pyrroles, pyrazoles, indazoles, imidazoles, and triazoles]. The Journal of organic chemistry, 2004, vol.69, no.17, pp.5578-5587.
9. Panda N., Jena A. K., Mohapatra S., Rout S. R. [Copper ferrite nanoparticle-mediated N-arylation of heterocycles: a ligand-free]. Tetrahedron letters, 2011, vol.52, no.16, pp.1924-1927.
10. Zhao J., Song T., Zhu S., Xu L. [Solvent controlled regioselective reaction of 1,2,3-benzotriazole (BtH) with pentafluorobenzene derivatives]. Tetrahedron, 2011, vol.67, no.5, pp.910-914.
11. Katritzky A. R., Wu J. [A simple, versatile synthetic route to N-1-aryl-, heteroaryl-, acylmethyl-, carboxymethyl- and alkyl-benzotriazoles via regiospecific or highly regioselective substitutions of benzotriazole]. Synthesis, 1994, vol.1994, no.06, pp.597-600.

12. Santa Maria M. D., Claramunt R. M., Garcia M. A., Elguero J. Synthesis, structure, and isomerism of N-2, 4-dinitrophenylbenzotriazoles // *Tetrahedron*.– 2007.– T.63, №18.– Pp.3737-3744.
13. Cerrada M. L., Elguero J., De La Fuente J., Pardo C., Ramos M. Synthesis of *p*-nitrophenylazoles by phase transfer catalysis without solvent // *Synthetic communications*.– 1993.– V.23, №14.– Pp.1947-1952.
14. Kamel M., Ali M. I., Kamel M. M. Studies in the benzotriazole series-III: Condensation of 2,4-dinitrochlorobenzene with benzotriazole derivatives // *Tetrahedron*.– 1967.– V.23, №6.– Pp.2863-2868.
15. Kumar R. K., Ali M. A., Punniyamurthy T. Pd-Catalyzed C–H Activation/C– N Bond Formation: A New Route to 1-Aryl-1 H-benzotriazoles // *Organic letters*.– 2011.– V.13, №8.– Pp.2102-2105.
16. Chandrasekhar A., Sankararaman S. Selective Synthesis of 3-Arylbenzo-1, 2, 3-triazin-4(3H)-ones and 1-Aryl-(1H)-benzo-1,2,3-triazoles from 1,3-Diaryltriazenes through Pd (0) Catalyzed Annulation Reactions // *The Journal of organic chemistry*.– 2017.– V. 82, №21.– P.11487-11493.
17. Gornostaev L. M., Kalashnikova I. V. Synthesis of 1-aryl-6-nitro-1H-benzotriazoles by intramolecular cyclization of 1-aryl-3-(2-fluoro-4-nitrophenyl)-and 1-aryl-3-(2,4-dinitrophenyl) // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*.– 2018.– V.54, №8.– Pp.823-825.
18. Wirtanen T., Rodrigo E., Waldvogel S. R. Selective and Scalable Electrosynthesis of 2H-2-(Aryl)-benzo[d]-1,2,3-triazoles and Their N-Oxides by Using Leaded Bronze Cathodes // *Chem. Eur. J.*– 2020.– V.26, №25.– Pp.5592-5597.
19. Patent US № 6559316. Method for preparing 2-(2-hydroxyphenyl)-2H-benzotriazole / Kim J., Choi C. // 2003.
20. Farkas R., Torincci M., Kolonits P., Alonso O. J., Novak L. One-Pot Synthesis of Benzotriazoles and Benzotriazole 1-Oxides by Reductive Cyclization of *o*-Nitrophenylazocompounds with Benzyl Alcohol // *Heterocycles*.– 2009.– V.78, №10.– Pp.2579-2588.
21. Kim B. H., Kim S. K., Lee Y. S., Jun Y. M., Baik W., Lee B. M. Reductive Cyclization of *o*-Nitrophenylazobenzenes to 2-Aryl-2H-benzotriazoles by SmI₂ // *Tetrahedron Lett.*– 1997.– V.38, №48.– Pp.8303-8306.
22. Лобанова Л. В. Совместный способ синтеза 1- и 2-(аминоарил)замещенных бензотриазолов-потенциальных светостабилизаторов пластиков // *Тенденции развития науки и образования*.– 2020.– №68-2.– С.107-112.
12. Santa Maria M. D., Claramunt R. M., Garcia M. A., Elguero J. [Synthesis, structure, and isomerism of N-2, 4-dinitrophenylbenzotriazoles]. *Tetrahedron*, 2007, vol.63, no.18, pp.3737-3744.
13. Cerrada M. L., Elguero J., De La Fuente J., Pardo C., Ramos M. [Synthesis of *p*-nitrophenylazoles by phase transfer catalysis without solvent]. *Synthetic communications*, 1993, vol.23, no.14, pp.1947-1952.
14. Kamel M., Ali M. I., Kamel M. M. [Studies in the benzotriazole series-III: Condensation of 2,4-dinitrochlorobenzene with benzotriazole derivatives]. *Tetrahedron*, 1967, vol.23, no.6, pp.2863-2868.
15. Kumar R. K., Ali M. A., Punniyamurthy T. [Pd-Catalyzed C–H Activation/C– N Bond Formation: A New Route to 1-Aryl-1 H-benzotriazoles]. *Organic letters*, 2011, vol.13, no.8, pp.2102-2105.
16. Chandrasekhar A., Sankararaman S. [Selective Synthesis of 3-Arylbenzo-1, 2, 3-triazin-4(3H)-ones and 1-Aryl-(1H)-benzo-1,2,3-triazoles from 1,3-Diaryltriazenes through Pd (0) Catalyzed Annulation Reactions]. *The Journal of organic chemistry*, 2017, vol.82, no.21, pp.11487-11493.
17. Gornostaev L. M., Kalashnikova I. V. [Synthesis of 1-aryl-6-nitro-1H-benzotriazoles by intramolecular cyclization of 1-aryl-3-(2-fluoro-4-nitrophenyl)-and 1-aryl-3-(2,4-dinitrophenyl)]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2018, vol.54, no.8, pp.823-825.
18. Wirtanen T., Rodrigo E., Waldvogel S. R. [Selective and Scalable Electrosynthesis of 2H-2-(Aryl)-benzo[d]-1,2,3-triazoles and Their N-Oxides by Using Leaded Bronze Cathodes]. *Chem. Eur. J.*, 2020, vol.26, no.25, pp.5592-5597.
19. Kim J., Choi C. [Method for preparing 2-(2-hydroxyphenyl)-2H-benzotriazole]. U.S. Patent no.6559316, 2003.
20. Farkas R., Torincci M., Kolonits P., Alonso O. J., Novak L. [One-Pot Synthesis of Benzotriazoles and Benzotriazole 1-Oxides by Reductive Cyclization of *o*-Nitrophenylazocompounds with Benzyl Alcohol]. *Heterocycles*, 2009, vol.78, no.10, pp.2579-2588.
21. Kim B. H., Kim S. K., Lee Y. S., Jun Y. M., Baik W., Lee B. M. [Reductive Cyclization of *o*-Nitrophenylazobenzenes to 2-Aryl-2H-benzotriazoles by SmI₂]. *Tetrahedron Lett.*, 1997, vol.38, no.48, pp.8303-8306.
22. Lobanova L.V. *Sovmestnyy sposob sinteza 1- i 2-(aminoaril)zameshchennykh benzotriazolov – potentsial'nykh svetostabilizatorov plastikov* [A joint method for the synthesis of 1- and 2-(aminoaryl)substituted benzotriazoles as potential light stabilizers for plastics]. *Tendentsii razvitiya nauki i obrazovaniya* [Trends in the development of science and education], 2020, no.68-2, pp.107-112.

Г. Э. Гаджиева (к.х.н., в.н.с.)

ФУНГИЦИДНАЯ АКТИВНОСТЬ НОРБОРНЕНСОДЕРЖАЩИХ ОСНОВАНИЙ МАННИХА

Институт Нефтехимических Процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева,
лаборатория «Исследование антимикробных свойств и биоповреждений»
AZ 1025, Республика Азербайджан, г. Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: gulsum.mete@mail.ru

G. E. Hajiyeva

FUNGICIDE ACTIVITY OF NORBORNENE CONTAINED MANNICH BASES

Institute of Petrochemical Processes
30, Prospekt Khodzhaly Str., AZ 1025, Baku, Azerbaijan Republic; e-mail: gulsum.mete@mail.ru

Представлен обзор результатов научных исследований в области фунгицидной активности оснований Манниха, полученных на основе трехкомпонентной реакции аминометилирования. Показано, что аминометоксипроизводные (основания Манниха) обладают высокой фунгицидной активностью в отношении различных грибковых патогенов. Также представлены результаты собственных исследований автора. Показано, что норборненсодержащие основания Манниха, синтезированные на основе норборненилметанола, формальдегида и вторичных алифатических аминов, обладают достаточно высокой фунгицидной активностью в отношении дрожжеподобных грибов рода *Candida* и оказывают на них более быстрое губительное воздействие по сравнению с широко известными в медицинской практике контрольными препаратами.

Ключевые слова: вторичные алифатические амины; норборненилметанол; основания Манниха; противогрибковые препараты; реакция аминометилирования; фунгициды; фунгицидность.

Основания Манниха являются продуктами реакции аминометилирования и обладают высокой биологической активностью. Отмечается, что отдельные основания Манниха проявляют различную фармакологическую активность, такую как противораковая, противомикробная, противогрибковая, противосудорожная, противомаларийная, обезболивающая и противовоспалительная¹. Используя фармакологическую концепцию, первые основания Манниха были синтезированы с использованием альдегидов, кетонов и вторичных аминов алифатической, ароматической, циклической и гетероциклической структуры с использованием со-

A review of the results of scientific research in the field of studying the fungicidal activity of Mannich bases obtained on the basis of a three-component aminomethylation reaction is presented. It has been shown that aminomethoxy derivatives (Mannich bases) have a high fungicidal activity of various fungal pathogens. The results of the author's own research are also presented. It has been shown that norbornene-containing Mannich bases synthesized on the basis of norbornenylmethanol, formaldehyde and secondary aliphatic amines have a sufficiently high antifungal activity against yeast-like fungi of the genus *Candida*, and also have a more rapid destructive effect on them compared to control drugs widely known in medical practice.

Key words: antifungality; antifungals; aminomethylation reaction; fungicides; Mannich bases; norbornenylmethanol; secondary aliphatic amines.

ответствующей реакции Манниха. В данной работе представлены результаты исследований по выявлению фунгицидной активности оснований Манниха, в том числе результаты собственных работ автора по изучению фунгицидных свойств норборненсодержащих оснований Манниха.

Так, в работе² отмечается, что такие гидроксинафтохиноны, как лавсон (2-гидрокси-1,4-нафтохинон), оказались эффективными противогрибковыми средствами. Эти соединения тестировали на противогрибковую активность в отношении стандартных и клинических штаммов дрожжей методом микроразведений в бульоне. Среди синтетических производных лавсона серия оснований Манниха - 2-гидрокси-3-((2-гидрокси-

Дата поступления 01.06.22

фенил)(пирролидин-1-ил)метил)нафталин-1,4-дион, 2-гидрокси-3-(((4-нитрофенил)амино)(фенил)метил)нафталин-1,4-дион и 2-гидрокси-3-(((2-гидроксифенил)((4-нитрофенил)амино)метил)нафталин-1,4-дион показали высокую активность в отношении *Candida albicans* ATCC 10231, с минимальными ингибирующими концентрациями (МИК) и минимальными фунгицидными концентрациями (МФЦ) в диапазоне от 20 до 330 и от 80 до 330 мкг/мл, соответственно. Эти данные позволяют предположить, что 2-гидрокси-3-(((2-гидроксифенил)(пирролидин-1-ил)метил)нафталин-1,4-дион, 2-гидрокси-3-(((4-нитрофенил)амино)(фенил)метил)нафталин-1,4-дион и 2-гидрокси-3-(((2-гидроксифенил)((4-нитрофенил)амино)метил)нафталин-1,4-дион имеют потенциал в качестве ведущих соединений против грибковых инфекций человека. Реакции получения оснований Манниха на основе лавсона представлены на схеме 1.

В работе³ сообщается, что 3-(2-пиридил)-3-иминоизатин, 1-пиперидинометил-3-(2-пиридил)-3-иминоизатин и 1-ацетил-3-(2-пиридил)-3-иминоизатин влияют на прорастание спор *Alternaria alternata*, *A. carthemi*, *Curvularia lunata*, *Fusarium oxysporum* f.sp.cieri и *F. udum* и на развитие мучнистой росы (*Erysiphe pisi*) на горохе в тепличных условиях, а также на рост *E. pisi* на срезанных листьях гороха. Прорастание спор ингибиро-

валось в последовательности: 1-ацетил-3-(2-пиридил)-3-иминоизатин > 1-пиперидинометил-3-(2-пиридил)-3-иминоизатин > 3-(2-пиридил)-3-иминоизатин соответственно. Влияние на развитие мучнистой росы и прорастание *E. pisi* также меняется в последовательности: 1-пиперидинометил-3-(2-пиридил)-3-иминоизатин > 1-ацетил-3-(2-пиридил)-3-иминоизатин > 3-(2-пиридил)-3-иминоизатин.

Синтезирован ряд новых оснований Манниха на основе 3-(4,6-дизамещенных-2-тиометилпиримидил)-4-амино-5-меркапто-1,2,4-триазолов (схема 2)⁴. Некоторые из синтезированных оснований Манниха были испытаны на наличие противогрибковой и антибактериальной активности, причем большинство из этих соединений проявляли значительную активность. Данные о фунгицидной активности синтезированных соединений представлены в табл. 1

Таблица 1

Изучение фунгицидных свойств синтезированных оснований Манниха, содержащих триазольный фрагмент

Соединения	Диаметр зоны ингибирования, мм			
	<i>A.niger</i>		<i>C.albicans</i>	
	50 мкг	100 мкг	50 мкг	100 мкг
19a	6 (0.03)	9 (0.01)	5 (0.05)	8 (0.06)
19b	4 (0.04)	8 (0.03)	6 (0.02)	9 (0.04)
20a	5 (0.01)	12 (0.06)	5 (0.02)	11 (0.05)
20b	4 (0.02)	12 (0.04)	6 (0.05)	12 (0.03)
Клотримазол	9 (0.04)	14 (0.03)	8 (0.01)	13 (0.01)

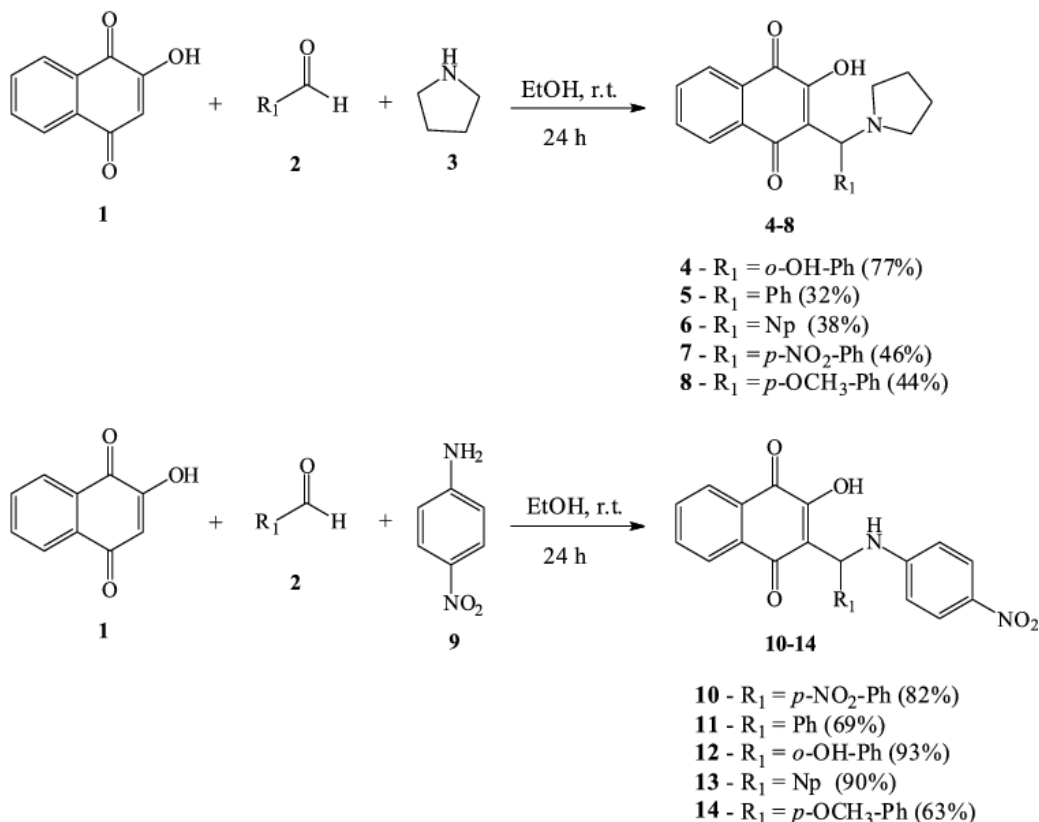


Схема 1. Синтез новых оснований Манниха на основе лавсона

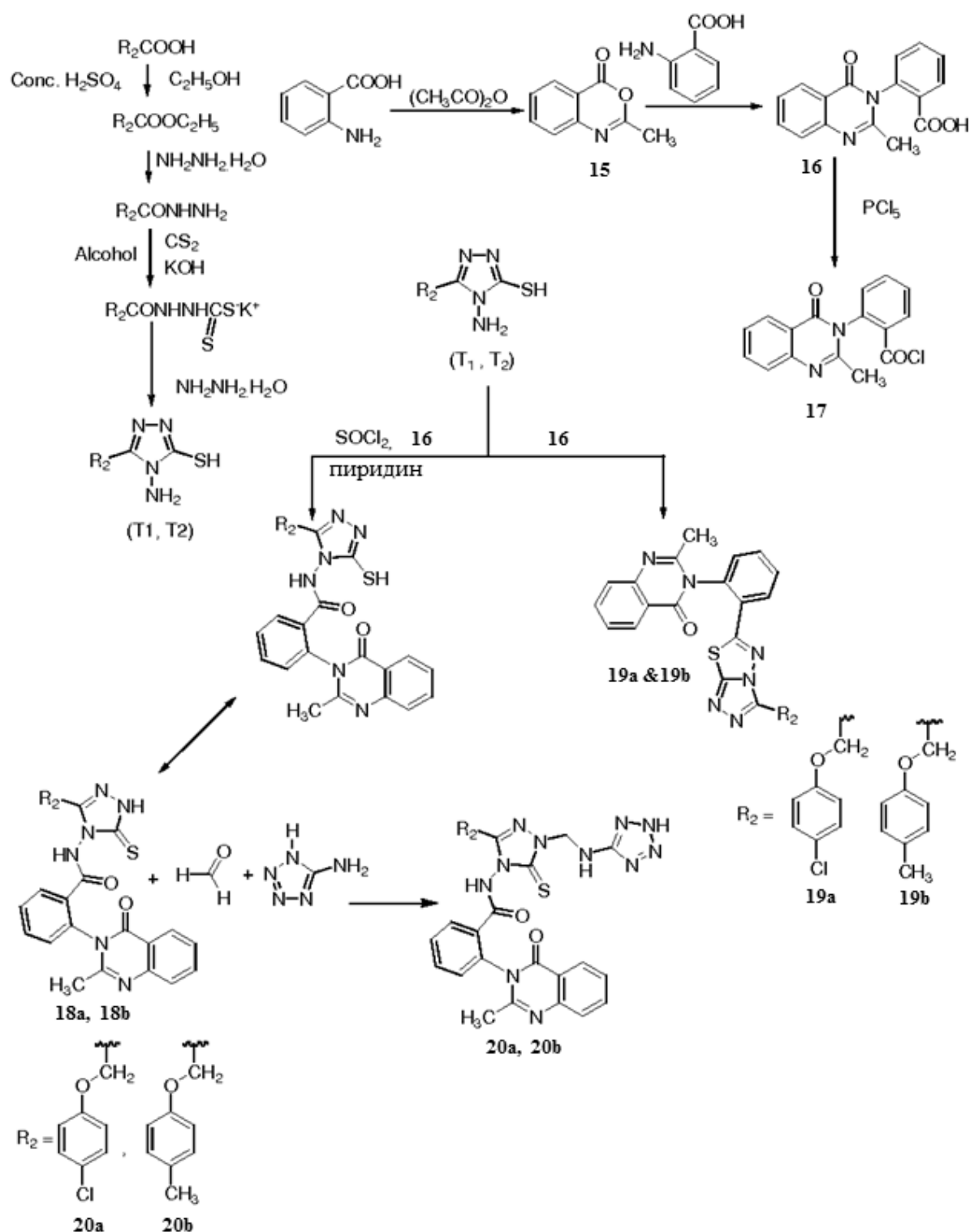


Схема 2. Синтез оснований Манниха, содержащих триазольный фрагмент

Замещенные ароматические амины были использованы в синтезе оснований Манниха – 1-фениламинометил-нафталин-2-ола (**21**) и (2-{[2-гидроксиэтил]амино}метил)фенил)фенилпероксиангидрида (**22**)⁵. В их ИК-спектрах были отмечены пики, обусловленные функциональными группами –OH, –CO и –NH. Высокие температуры плавления при 134 °C (**21**) и 122 °C (**22**) и зна-

чения *R_f* подтвердили чистоту соединений. Оба соединения практически нерастворимы в воде, но растворимы в органических растворителях. Они показали умеренную противомикробную активность в отношении *Escherichia coli*, *Klebsiellae pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonellae typhi*, *Aspergillus niger*, *Candida albicans*, *Penicillium notatum* и *Rhizopus stolonifer*, но значительный

ингибирующий эффект наблюдался в отношении *Staphylococcus aureus* и *Bacillus subtilis* по сравнению со стандартами, гентамицином и тиоконазолом для бактерий и грибов соответственно. Таким образом, эти основания Манниха могут служить исходными реагентами в синтезе противомикробных агентов (схема 3).

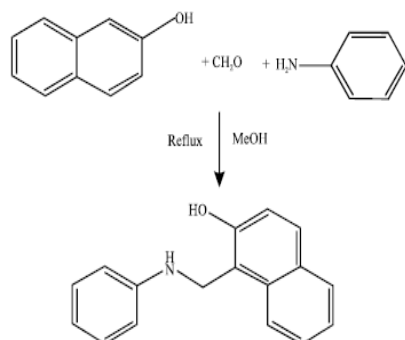
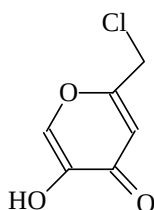


Схема 3. Синтез фенолсодержащего основания Манниха

В работе ⁶ описан синтез нового ряда производных 6-хлорметил-3-гидрокси-2-замещенного 4Н-пиран-4-она (хлорокислоты), их антибактериальные, противогрибковые и противовирусные свойства были протестированы *in vitro*.



хлорокислоты

С точки зрения активности (МИК: 8 мкг/мл) полученные соединения были более активны в отношении *Staphylococcus aureus* и *Enterococcus faecalis*. Эти соединения проявляли высокую активность в отношении *Candida albicans* и *C. parapsilosis* со значением МИК 8 мкг/мл. Установлено, что соединение, содержащее 3-хлорфенильный фрагмент, является наиболее активным соединением в отношении РНК-вируса Р1-3.

В попытке разработать сильное противомикробное средство был синтезирован ряд оснований Манниха на основе 2,5-дизамещенных индолов (схема 4) с целью исследования их противомикробной активности ⁷. Все соединения показали значительную активность в отношении грамположительных бактерий: *S. aureus*, *B. subtilis*, грамотрицательных бактерий: *E. coli*, *P. aeruginosa* и штаммов грибов: *C. albicans*, *A. niger* методом пробирочного разведения. Соединения N-((2-(4-бромфенил)-5-нитро-1Н-индол-3-ил)метил)-N-фенилбензоламин и N-бензил-N-((2-(4-бромфенил)-

5-нитро-1Н-индол-3-ил)метил)(фенил)метанамины оказались лучшими противомикробными агентами.

Таблица 2

Изучение фунгицидной активности синтезированных оснований Манниха (28a-h)

Соединения	Диаметр зоны ингибирования, мм	
	<i>A. niger</i> NCCS 1196	<i>C. albicans</i> NCCS 3471
28a	11	13
28b	14	12
28c	10	16
28d	17	19
28e	9	11
28f	12	14
28g	8	10
28h	14	16
Кетоконазол	22	25

Реакция аминотилирования проходит через стадии a, b, c при следующих условиях:

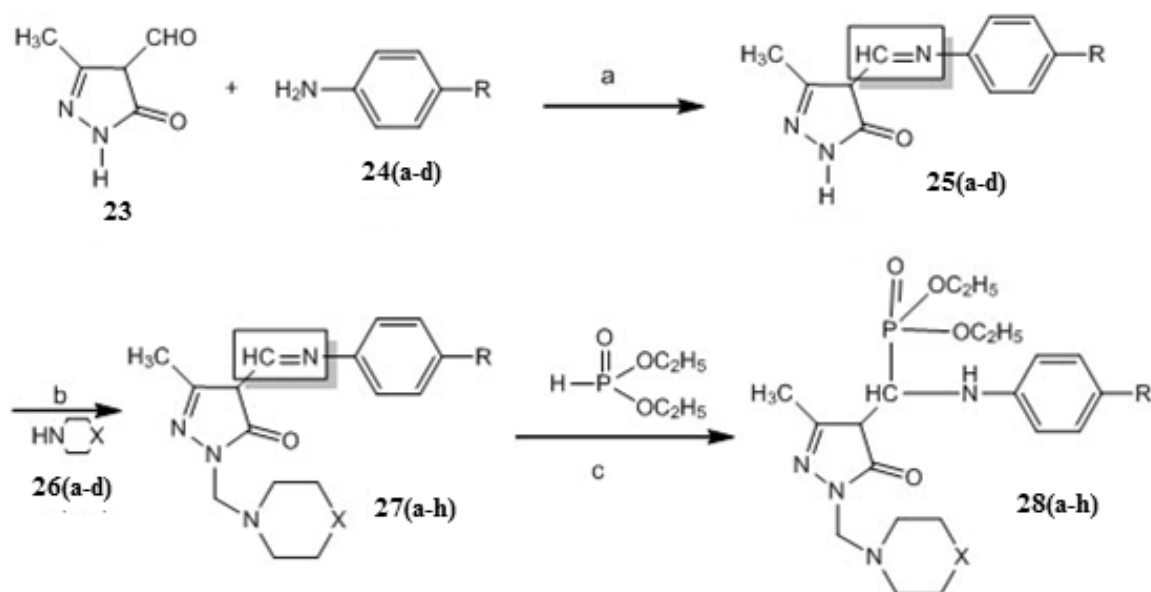
a – в среде уксусной кислоты при нагревании на водяной бане в течение 5–6 ч; после этого смесь оставляют при комнатной температуре на 24 ч.

b – в среде диметилформамида в присутствии льда и перемешивании в течение 2 ч.

c – в среде толуола при перемешивании в течение 0.5 ч при комнатной температуре.

Сообщается ⁸, что производные 1,3,4-оксадиазола обладают широким спектром таких биологических активностей, как противогрибковая, антибактериальная, противовирусная и противотуберкулезная.

В последние годы большое внимание привлекали основания Манниха, содержащие 1,3,4-оксадиазольное кольцо, и сообщалось, что многие подобные соединения, содержащие гетероциклический каркас, обладают особой биологической активностью ⁹. Тем не менее, в этой работе указывалось, что не было сообщений о молекулярном каркасе, состоящем из основания Манниха на основе 1,3,4-оксадиазола, несущего пиримидиновый фрагмент. Благодаря этим наблюдениям из 5-арил-1,3,4-оксадиазол-2-тиона на основе исходного 1,3,4-оксадиазола, формальдегида и замещенного аминопиримидина был по реакции Манниха синтезирован ряд производных, содержащих пиримидиновый фрагмент. Производные 5-арил-1,3,4-оксадиазол-2-тиона получали из ароматических кислот в качестве исходного сырья путем последующих стадий этерификации, гидразинолиза и циклизации. Исследована их биологическая активность в отношении четырех растительных патогенов, содержащих *Gibberlla nicotiancola*, *Gibberlla saubinetii*, *Fusarium oxysporium f. sp. niveum*, *Pythium solani*. Предварительные результаты показали, что большинство соединений проявляют относительно лучшую фунгицидную активность по сравнению с триазолоном.



R=F, X=O (27a, 28a); R=Cl, X=O (27b, 28b); R=Br, X=O (27c, 28c);
R=CF₃, X=O (27d, 28d); R=F, X=N-CH₃ (27e, 28e); R=Cl, X=N-CH₃ (27f, 28f);
R=Br, X=N-CH₃ (27g, 28g); R=CF₃, X=N-CH₃ (27h, 28h).

Схема 4. Синтез новых оснований Манниха, содержащих 2,5-дизамещенный индольный фрагмент

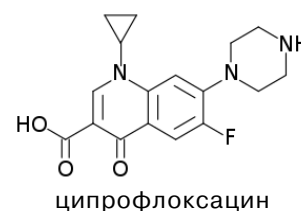
Таблица 3

Фунгицидная активность синтезированных оснований Манниха 29-34

Соединение	Диаметр зоны ингибирования, мм								
	<i>Candida albicans</i>			<i>Fusarium solani</i>			<i>A. niger</i>		
	Концентрация, мкг/мл			Концентрация, мкг/мл			Концентрация, мкг/мл		
	20	40	60	20	40	60	20	40	60
Ципрофлоксацин	-	8.00	8.20	-	-	-	-	-	-
29	-	11.54	11.32	-	-	8.42	-	-	8.14
30	-	13.26	14.34	-	-	8.22	-	-	8.02
31	-	13.44	15.74	-	-	8.64	-	-	8.66
32	-	8.12	13.64	-	-	8.66	-	-	8.22
33	-	12.02	14.12	-	-	8.28	-	-	8.44
34	-	14.44	16.64	-	-	8.26	-	-	8.62
Миконазол нитрат	23.22	28.04	32.08	24.04	26.48	30.16	20.34	26.42	28.24

В работе ¹⁰ описан синтез шести аналогов оснований Манниха **29-34** на основе ципрофлоксацина, которые были получены с помощью реакции с участием исходного ципрофлоксацина, формальдегида и азотсодержащих компонентов - пиперазина, морфолина, изатина, индола, имидазола и ацетофенона соответственно – для исследования их фунгицидной активности. Антимикробная активность была протестирована методом дисковой диффузии. Антимикробную активность аналогов **29-34** по сравнению с исходным препаратом оценивали в отношении трех грамположительных, восьми грамотрицательных штаммов бактерий и трех различных штаммов грибов. Синтезированные соединения показали различные антимикробные профили, среди которых производные **29, 30** и **33** обладали повышенной активностью. Кроме того, было обнаружено, что большинство

производных демонстрировали противогрибковую активность в отношении *Candida albicans*.



Результаты исследований фунгицидной активности синтезированных оснований Манниха показаны в табл. 3

В работе ¹¹ синтезирован ряд 3-замещенных-4-(5-нитро-2-фурфуриден)амино-5-меркапто-1,2,4-триазолов и их оснований Манниха. Вышеупомянутые соединения также подвергали скринингу на их противогрибковую активность в отношении *C.albicans*, показавшему их высокую антифунгальную активность.

Сообщается¹², что антимикробные агенты широко используются для лечения инфекционных заболеваний, но у большинства микроорганизмов постепенно выработалась резистентность к этим медикаментам. Чтобы преодолеть эту проблему и уменьшить побочные эффекты, можно использовать множество подходов, и реакция Манниха является одним из них. В этой работе цинхофен, нерастворимое в воде соединение, обладающее антимикробной активностью, содержащий карбоксильную группу, был преобразован в амид ($-\text{CONH}_2$) и использован для синтеза оснований Манниха. Сначала цинхофен был синтезирован синтезом Добнеара, затем он был преобразован в хлорид цинхофена с использованием оксалилхлорида. Хлорид цинхофена превращали в амид с использованием аммиака. Основания Манниха **35-39** на базе цинхофена были синтезированы реакцией амида цинхофена с формальдегидом и вторичным амином. Антибактериальный скрининг синтезированных соединений проводили в отношении *E. coli*, *P. aureoginosa*, *S. aureus* и антифунгальную активность в отношении *C. albicans* и *A. niger* по чашечному методу. Результаты исследований представлены в табл. 4.

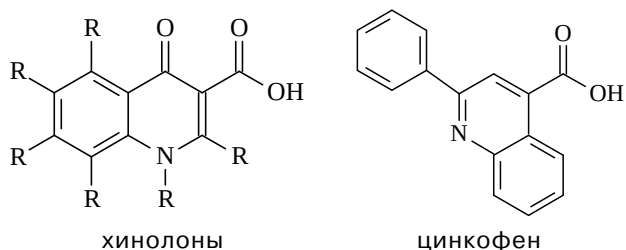


Таблица 4
Результаты испытаний антифунгальной активности синтезированных соединений

Соединение	Концентрация, мкг/мл; аминный компонент	Диаметр зоны ингибирования, мм	
		<i>C. albicans</i>	<i>A. niger</i>
35	250; морфолин	19.5	19.0
36	250; пиперидин	20.2	21.4
37	250; дигексиламин	18.4	15.4
38	250; диметиламин	—	—
39	250; диэтиламин	—	—
Контроль	100	15.7	16.3

Конденсацией сукцинимиды, 4-хлорбензальдегида и мочевины синтезировано новое основание Манниха 1-((4-хлорфенил)(2,5-диоксопирролидин-1-ил)метил)мочевина¹³. Его противомикробная активность протестирована в отношении *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* и грибов *Aspergillus niger* и *Candida albicans* с использованием метода диффузии в лунки агар. Сообщается о высокой антифунгальной активности полученного соединения.

В работе¹⁴ два новых основания Шиффа и Манниха, а именно 1-морфолинометил-3-(1'-N-дитиооксамид)иминоизатин (**40**) и 1-дифениламинометил-3-(1'-N-дитиооксамид)иминоизатин (**41**) получали реакцией конденсации нового основания Шиффа 3-(1'-N-дитиооксамид)иминоизатина с морфолином или дифениламином соответственно в присутствии формальдегида. Были получены комплексы металлов с этими двумя лигандами. Все комплексы имели октаэдрическую геометрию, за исключением комплексов палладия, которые были квадратно-плоскими. Биологическую активность полученных соединений тестировали в отношении трех видов грибов. Результаты испытаний показаны в табл. 5.

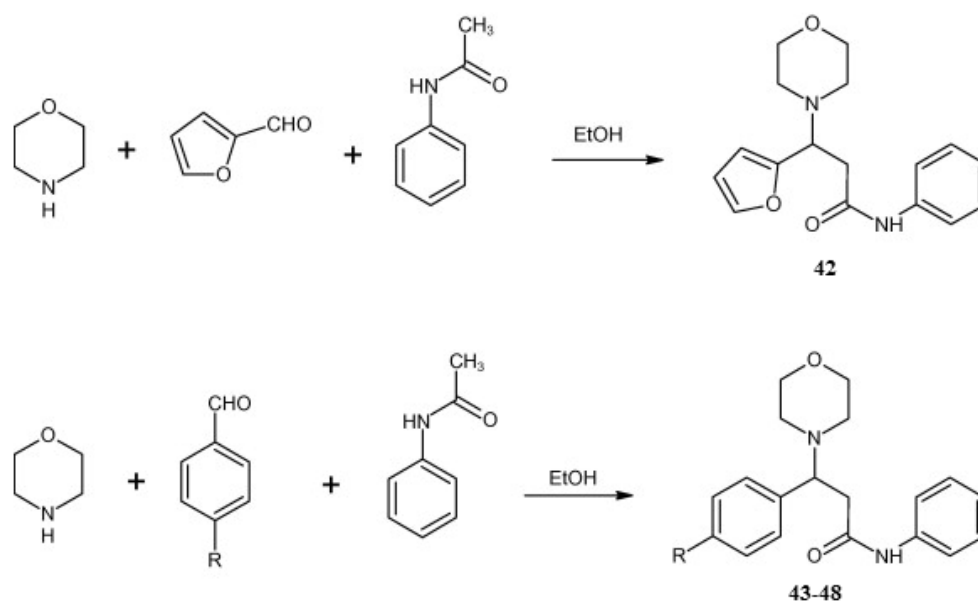
Таблица 5
Результаты испытаний антифунгальной активности синтезированных соединений

Соединение	Диаметр зоны ингибирования, мм		
	<i>Candida tropicalis</i>	<i>Candida glabrata</i>	<i>Candida albicans</i>
40	24	25	14
41	11	—	10
Кетоконазол (50 мкг)	14	16	12

По реакции фенил/метил-2-[(5-арил-1,3,4-оксадиазол-2-ил)имино]-4-тиазолидинонов с формальдегидом и морфолином или пирролидином синтезированы новые основания Манниха¹⁵. Антибактериальная активность новых соединений в отношении *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, *Staphylococcus epidermidis* ATCC 12228, *Escherichia coli* ATCC 8739, *Klebsiella pneumoniae* ATCC 4352, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 1539, *Salmonella typhi*, *Shigella flexneri* и *Proteus mirabilis*, а также противогрибковая активность в отношении *Candida 10 AT* проверены методом дисковой диффузии. Эти соединения оказались активными в отношении *S. aureus* ATCC 6538 (МИК: 312.5; 39; 19.5; 39; 156 и 78 мкг/мл соответственно), а также в отношении *S. flexneri* (МИК: оба 312.5 мкг/мл). Минимальные ингибирующие концентрации этих соединений определяли методом микро-разведения.

Реакцией Манниха синтезирован также ряд 2-(фенил)-2-(морфолин-4-ил)-N-фенилацетамидов **42-48** (схема 5)¹⁶.

Синтезированные соединения исследовали на антибактериальную активность в отношении различных штаммов бактерий и сравнивали со стандартным ципрофлоксацином в концентрации 100 мкг/мл и на противогрибковую активность в отношении различных штаммов грибов и сравнивали с клотримазолом в концентрации 100 мкг/мл. Результаты исследований показаны в табл. 6.



R = H (43), –Cl (44), –OH (45), –NO₂ (46), –OCH₃ (47), –N(CH₃)₂ (48)

Схема 5. Синтез производных 2-(фенил)-2-(морфолин-4-ил)-N-фенилацетамидов (42-48)

Таблица 6

Результаты испытаний антифунгальной активности синтезированных соединений

Соединение	Диаметр зоны ингибирования, мм			
	<i>A. niger</i>	<i>C. albicans</i>	<i>C. neoformans</i>	<i>M. audouinii</i>
42	7	8	–	–
43	–	8	7	9
44	10	6	5	6
45	–	6	8	25
46	12	25	10	6
47	–	8	6	–
48	–	6	13	12
Клотримазол	22	24	25	26

Сообщается ¹⁷, что растущее клиническое значение резистентных к лекарствам грибковых и бактериальных патогенов придает дополнительную актуальность микробиологическим исследованиям и разработке новых противомикробных соединений. С этой целью методом конденсации был синтезирован новый ряд оснований Манниха, таких как N-[(дизамещенный-амино)метил]-N-(4Н-1,2,4-триазол-4-ил)бензамид на основе конденсации 4Н-1,2,4-триазол-4-ил)бензамида с формальдегидом и вторичным амином. Все соединения были проверены *in vitro* на их антибактериальную и противогрибковую активность. Было обнаружено, что некоторые из этих соединений обладают сильной антибактериальной и противогрибковой активностью.

Новые синтезированные основания Манниха были охарактеризованы на основе УФ-видимого, FT-IR, FT-Raman, ¹H ЯМР, ¹³C ЯМР, 2D ЯМР, масс-спектральных методов и элементного анализа ¹⁸. Антибактериальные и противогрибковые исследования были проведены для оснований Манниха против группы из пяти патогенных бактери-

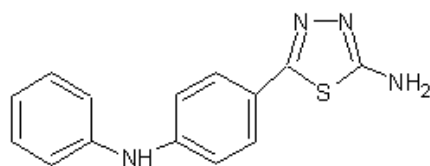
альных штаммов, а именно *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae*, *Bacillus anthracis*, *Escherichia coli* и *Bacillus cereus*, и противогрибковой активности против панели из пяти патогенных грибковых штаммов, а именно, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus nidulans*, *Aspergillus terreus*, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger*. В качестве стандартов использовали гентамицин и тетрациклин.

В работе ¹⁹ исследована противомикробная и противогрибковая активность ряда 5-нитро-3-фенилиминоиндол-2(3Н)-онов и их 1-пиперидино-метильных аналогов (N-основания Манниха). Синтезы осуществляли из 5-нитроиндол-2,3-диона путем конденсации с соответствующим анилином с последующим образованием N-основания Манниха.

Наблюдалось ингибирование роста грамположительных бактерий с незначительной активностью или отсутствием активности в отношении грамотрицательных бактерий. Противогрибковая активность была незначительной.

Ряд новых N-оснований Манниха гетероциклического 1,3,4-тиадиазола был синтезирован в

результате реакции конденсации 1,3,4-тиадиазола, содержащего ароматический вторичный амин, с ароматическими альдегидами и циклическими соединениями, с использованием реакции Манниха²⁰. Все синтезированные соединения были получены в диапазоне выходов 41–83.3 %. Существенные структурные особенности, ответственные за взаимодействие с рецепторным участком, устанавливаются в рамках предполагаемого фармакофора. Определена антибактериальная активность синтезированных соединений *in vitro* в отношении двух грамположительных бактерий, а именно *S. aureus* и *B. subtilis*, и грамотрицательных, а именно *E. coli* и *K. pneumoniae*, чашечным методом с использованием стандартного препарата ципрофлоксацина. Минимальные ингибирующие концентрации (МИК) изменялись в пределах 1.56–200 мкг/мл. Противогрибковую активность синтезированного соединения *in vitro* также оценивали чашечным методом в отношении грибов *A. niger* и *C. albicans* в сравнении со стандартным препаратом флуконазолом. Некоторые соединения показали превосходную активность против обоих грибов. Результат показал, что соединения достаточно активны в отношении исследуемых патогенов и нетоксичны.



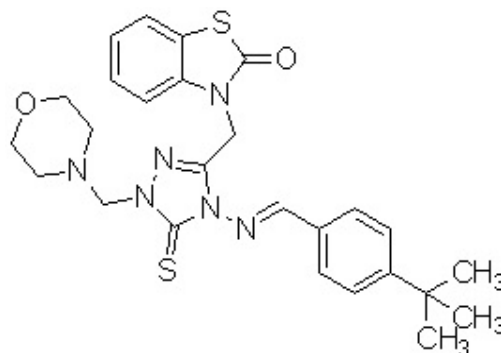
5-[4-(фениламино)фенил]-1,3,4-тиадиазол-2-амин
49

Синтезированы различные пиримидины, связанные с 1,3,4-тиадиазолманновыми основаниями, и определена их биологическая активность²¹. С использованием 3-фенилпропиоальдегида и гидрохлорида ацетамида были с хорошим выходом синтезированы новые соединения. Показано, что некоторые из этих соединений обнаруживают высокую биологическую активность. Для антибактериальных исследований были использованы *Staphylococcus aureus* ATCC 9144, *Bacillus cereus* ATCC 11778, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 2853, для противогрибковых – *Aspergillus niger* ATCC 9029 и *Aspergillus fumigatus* ATCC 46645.

Сообщается²², что ядро триазола в последнее десятилетие привлекло большое внимание вследствие его высокой и разносторонней биологической активности. Фармакологическое применение триазолов широко известно и хорошо подтверждено научными результатами. Основная цель этого исследования состояла в том, чтобы синтезировать новые основания Манниха из основания Шиффа,

несущего ядро 1,2,4-триазола, для изучения их антимикробной активности. Основания Манниха тестировали против различных штаммов бактерий (грамположительных и грамотрицательных), а также против грибковых штаммов. Синтезированные основания Манниха показали активность от хорошей до умеренной в отношении тестируемых бактериальных и грибковых штаммов.

Бактериальная и грибковая резистентность почти ко всем противомикробным агентам наблюдалась у болезнетворных бактерий и грибов²³. Ряд 3-({4-[замещенный бензилиденамино]-1-(морфолин-4-илметил)-5-тиоксо-4,5-дигидро-1H-1,2,4-триазол-3-ил}метил)-2(3H)-бензотиазолонов получали реакцией Манниха морфолина в присутствии формальдегида с использованием микроволнового излучения с выходом от 50 до 98 %. Все синтезированные соединения были протестированы на антибактериальную активность в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий, их клинических изолятов и противогрибковую активность в отношении видов *Candida in vitro*. Многие из этих соединений проявляли мощную противогрибковую активность, в то время как одно из них (МИК: 32 мкг/мл) имело активность, сравнимую с ампициллином и гентамицином (МИК: 4 мкг/мл) в отношении *E. faecalis*.



Ряд 2,3-дигидро-2-оксо-1,3-дизамещенных индолов был получен по реакции 2,3-дигидро-2-оксо-3-замещенных индолов с 2-[(2,6-дихлорфенил)амино]фенилуксусной кислотой в присутствии формальдегида²⁴. Все синтезированные соединения были испытаны на их антибактериальную активность в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий и противогрибковую активность. Некоторые из них проявляли умеренную антибактериальную активность в отношении *B. subtilis*, умеренную антибактериальную активность в отношении *P. aeruginosa*, а два соединения показали хорошую противогрибковую активность в отношении *P. notatum*.

Четыре основания Манниха на основе ряда сопряженных стирилкетонов были исследованы

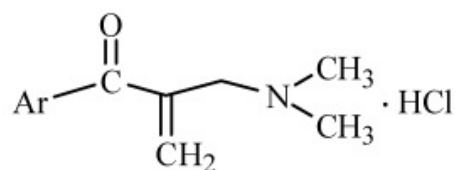
на противогрибковую активность²⁵. Эти соединения были разработаны как тиол-алкилаторы и имели два центра атаки клеточными тиолами. Наиболее сильнодействующие соединения обладают гидрофобными, притягивающими электроны заместителями в арильных кольцах и, как правило, имеют значения минимальной ингибирующей концентрации (МПК) 0.2–25 мкМ против различных грибов. Однако, ни одно из четырех соединений не ингибировало рост ряда бактерий (МИК > 100 мкМ). Значения минимальной фунгицидной концентрации (МФК) для них в целом были либо одинаковыми, либо в два раза превышали значения МПК для грибов. Одно соединение продемонстрировало быстрое, зависимое от концентрации ингибирование роста *Candida albicans* В311, а его токсичность для нормальных клеток человека была намного ниже, чем концентрация этого соединения, необходимая для ингибирования роста грибов. Таким образом, данный класс соединений имеет потенциал для дальнейшего развития в качестве потенциальных противогрибковых агентов.

Птеролактамы (5-метоксипирролидин-2-он) представляет собой гетероцикл, встречающийся в природе в растениях²⁶. В попытке идентифицировать противогрибковые агенты была синтезирована серия новых амидных оснований Манниха, полученных из птеролактама, и их противогрибковая активность была оценена на панели из девяти штаммов грибов и трех видов дрожжей *non albicans Candida*, которые продемонстрировали пониженную чувствительность к распространенным противогрибковым препаратам. Треть целевых соединений проявляла противогрибковую активность от хорошей до высокой, по крайней мере, в отношении одного штамма с ЕС₅₀ ниже, чем у контрольного противогрибкового агента. N,N'-аминала. Полученные из птеролактама соединения оказались потенциальными реагентами для получения фунгицидов.

Развитие резистентности к современным противогрибковым препаратам стимулирует поиск новых эффективных агентов. В работе²⁷ разработаны и синтезированы некоторые основания Манниха, полученные из ацетофенона, (50–57) и 2-ацетилтиофена (58), для оценки их противогрибковой активности (схема 6). Разработанные химические структуры содержат α,β-ненасыщенные кетоновые фрагменты, ответственные за биологическую активность оснований Манниха. Арильная часть представляла собой C₆H₅ (50); 4-CH₃C₆H₄ (51); 4-CH₃OC₆H₄ (52); 4-ClC₆H₄ (53); 4-FC₆H₄ (54); 4-BrC₆H₄ (55); 4-НОС₆H₄ (56); 4-NO₂C₆H₄ (57); и C₄H₃S(2-ил) (58). Разра-

ботанные соединения были синтезированы традиционным методом нагревания, а также с использованием микроволнового облучения, чтобы сравнить эти методы по времени реакции и выходам, и найти оптимальный метод синтеза, который может быть применен в дальнейших исследованиях.

Для теста на противогрибковую активность использовали 15 видов грибов. Амфотерицин В был использован в качестве эталонного противогрибкового соединения. Соединения 50–55 и 59, которые обладали более мощной (в 2–16 раз) противогрибковой активностью в отношении некоторых грибов, чем эталонное соединение амфотерицин В, могут быть модельными соединениями для дальнейших исследований по разработке новых противогрибковых средств.



Ar: C₆H₅ (50); 4-CH₃C₆H₄ (51); 4-CH₃OC₆H₄ (52); 4-ClC₆H₄ (53); 4-FC₆H₄ (54); 4-BrC₆H₄ (55); 4-НОС₆H₄ (56); 4-NO₂C₆H₄ (57); C₄H₃S(2-yl) (58)

Схема 6. Строение ацетофенон-содержащих оснований Манниха

Результаты исследований фунгицидной активности синтезированных соединений показаны в табл. 7.

Таблица 7

Результаты испытаний антифунгальной активности синтезированных соединений

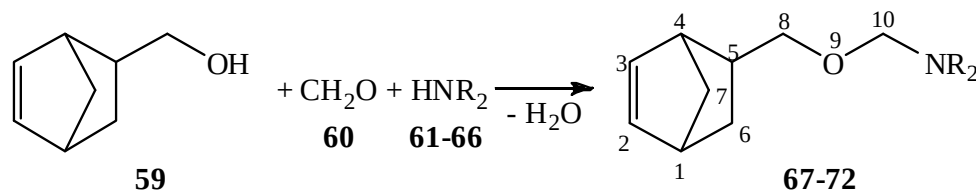
Грибы	Диаметр зоны ингибирования, мм								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>Alternaria alternata</i>	11	26	18	9	21	14	-	-	16
<i>Aspergillus fumigatus</i>	-	14	13	-	12	11	-	-	9
<i>Aspergillus niger</i>	8	8	10	-	-	10	-	-	10
<i>Cladosporium herbarum</i>	7	19	7	9	13	10	-	-	8
<i>Fusarium monifolia</i>	13	21	14	10	18	20	-	-	15
<i>Fusarium proliferatum</i>	11	21	13	9	18	14	-	-	17
<i>Fusarium solani</i>	13	19	10	12	20	16	-	-	17
<i>Mucor</i> sp	13	18	17	-	16	-	-	-	17
<i>Peecilomyces sulpheroloides</i>	20	34	18	12	26	26	10	10	23
<i>Penicillium expansum</i> (lemon)	-	10	7	-	9	10	-	-	8
<i>Penicillium expansum</i> (Clinic)	-	21	14	-	15	19	-	-	12
<i>Penicillium italicum</i>	14	32	28	26	40	50	12	10	38
<i>Phoma</i> sp	-	9	9	-	9	10	-	-	0

Таким образом, основания Манниха обладают высокой фунгицидной активностью, поэтому нами был осуществлен синтез норборненсодержащих оснований Манниха и изучены их антифунгальные свойства^{28–36}. Для синтеза целевых

Изучение фунгицидных свойств синтезированных оснований Манниха

Время экспозиции, мин	Исследуемые соединения																							
	67				68				69				70				71				72			
	1:0	1:1	1:2	1:4	1:0	1:1	1:2	1:4	1:0	1:1	1:2	1:4	1:0	1:1	1:2	1:4	1:0	1:1	1:2	1:4	1:0	1:1	1:2	1:4
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	+
15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Примечание: (+) – рост; (–) – отсутствие роста



где R = C₂H₅ (61, 67); C₃H₇ (62, 68); C₄H₉ (63, 69); i-C₄H₉ (64, 70); C₃H₁₁ (65, 71); C₆H₁₃ (66, 72)

Схема 7. Синтез норборненсодержащих оснований Манниха на основе норборненилметанола, формальдегида и алифатических аминов

соединений была использована трехкомпонентная реакция Манниха с участием норборненилметанола, формальдегида и алифатических аминов по схеме 7.

Определены физико-химические показатели синтезированных соединений.

Анализ антибактериальной и антифунгальной активности провели на следующих соединениях:

5-(N,N-Диэтиламинометоксиметил)бицикло[2.2.1]-гепт-2-ен (67);

5-(N,N-Дипропиламинометоксиметил)бицикло[2.2.1]-гепт-2-ен (68);

5-(N,N-Дибутиламинометоксиметил)бицикло[2.2.1]-гепт-2-ен (69);

5-(N,N-Дипентиламинометоксиметил)бицикло[2.2.1]-гепт-2-ен (71);

5-(N,N-Дигексиламинометоксиметил)бицикло[2.2.1]-гепт-2-ен (72).

Фунгицидную активность полученных соединений изучали дисперсионно-контактным методом, т.е. методом серийных разведений. В качестве тест-культуры использовали дрожжеподобные

грибы *Candida albicans*. В качестве питательной среды использовали среду Сабуро для грибов. Длительность инкубации в термостате для грибов 1–10 дней при 28 °С. Степень разведения соединений составила 1:100, 1:200, 1:400 и 1:800 соответственно. Высевы делались через 5, 15, 30, 45, 60 мин (для соединений 67–72). Результаты испытаний представлены в табл. 8.

Таким образом, из табл. 8 видно, что синтезированные соединения обладают высокой активностью в отношении дрожжеподобных грибов рода *Candida*. Кроме того, для сравнения были проведены испытания с контрольными препаратами, находящими широкое применение в медицинской практике (этанол, риванол, карболовая кислота, фурациллин). Показано, что синтезированные норборненсодержащие основания Манниха обладают более высокой антифунгальной активностью в отношении грибов *Candida* по сравнению с контрольными препаратами. В связи с этим синтезированные соединения были рекомендованы для применения в качестве фунгицидных препаратов.

Литература

1. Rossignol T., Kocsis B., Bouquet O., Kustos I. Antifungal activity of fused Mannich ketones triggers an oxidative stress response and is Cap1-dependent in *Candida albicans* // PLOS ONE.– 2013.– V.4, №2.– Pp.2142-2157.
2. Fillio J.F., Roldi L., M. Delarmelina, R. Fiorot Synthesis, in vitro Antifungal Activity and Molecular Modeling Studies of New Mannich Bases Derived from Lawsone // Journal of the Brazilian Chemical Society.– 2016.– V.27, №11.– Pp.2127-2140.
3. Sarma B.K., Srivastava I.S., Prithiviraj B., Singh U.P., Pandeva S.N. Effect of Mannich bases on some plant pathogenic fungi // Folia Microbiologica.– 1998.– V.43.– Pp.393-398.
4. Lingappa B., Girisha K.S., Kalluraya B., Rai S. Regioselective reaction: Synthesis of novel Mannich bases derived from 3-(4,6-disubstituted-2-thiomethylpyrimidyl)-4-amino-5-mercapto-1,2,4-tri azoles and their antimicrobial properties // Indian Journal of Chemistry Section B.– 2008.– V.47, №12.– Pp.1858-1864.
5. Sahoo S., Patwari P., Kumar M., Maliikarjuna C. Synthesis and Biological Activity of Certain Mannich Bases Derivatives from 1, 2, 4-Triazoles // Iranian Journal of Pharmaceutical Sciences.– 2013.– V.9, №4.– Pp.51-60.
6. Oloyede G., Fisayo-Bambi, Nwachukwu T. Spectroscopic Properties and Antimicrobial Activity of Synthesized Mannich Bases: 1-phenylaminomethyl-naphthalen-2-ol and (2-([2-hydroxyethyl]amino)methyl)phenyl)Phenyl Peroxyanhydride // American Journal of Drug Discovery and Development.– 2014.– V.4, №2.– Pp.113-120.
7. Aytemir M., Ozcelik B. Synthesis and biological activities of new Mannich bases of chlorokojic acid derivatives // Medicinal Chemistry Research.– 2011.– V.20, №4.– Pp.443-452.
8. Kapoor A., Amandeep K. Synthesis, characterization, antibacterial, antifungal evaluation of novel Mannich bases of 2,5-disubstituted indoles // Der Pharma Chemica.– 2016.– V.8, №12.– Pp.247-253.
9. Shen S. Xiaohong S., Yuanfa L., Bang C. Synthesis and Biological Activity of 1,3,4-Oxadiazole Mannich Bases Containing Pyrimidine Ring // Chem. J. Chinese Universities.– 2014.– V.35, №7.– Pp.1427-1432.
10. Rabbani M.G., Islam M.R. Synthesis and Characterization of Some Mannich Base Analogues of Ciprofloxacin: Antibacterial, Antifungal and Cytotoxic Activities // Journal of Scientific Research.– 2021.– V.13, №2.– Pp.545-559.
11. Shivananda M.K., Prakash S.M. Antifungal activity studies of some Mannich bases carrying nitrofur moiety // Journal of Chemical and Pharmaceutical Research.– 2011.– V.3, №2.– Pp.303-307.
12. Chourasia A.J., Jumade P.P., Kharabe U.V., Mude D. Synthesis of newer Mannich bases of quinoline derivative for antimicrobial activity // International Journal of Chemical Science.– 2009.– V.7, №3.– Pp.1518-1530.
13. Abdullahi M.R., Rajeswari S. Synthesis, characterization and biological activity of new Mannich base 1-((4-chlorophenyl)(2,5-dioxopyrrolidin-1-yl) methyl) urea / Abstracts of 39th CSN Annual International Conference, Workshop and Exhibition, Rivers State University of Science and Technology.– 2016.– Port Harcourt, Nigeria.– Pp.26-29.

References

1. Rossignol T., Kocsis B., Bouquet O., Kustos I. [Antifungal activity of fused Mannich ketones triggers an oxidative stress response and is Cap1-dependent in *Candida albicans*]. PLOS ONE, 2013, vol.4, no.2, pp.2142-2157.
2. Fillio J.F., Roldi L., M. Delarmelina, R. Fiorot [Synthesis, in vitro Antifungal Activity and Molecular Modeling Studies of New Mannich Bases Derived from Lawsone]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2016, vol.27, no.11, pp.2127-2140.
3. Sarma B.K., Srivastava I.S., Prithiviraj B., Singh U.P., Pandeva S.N. [Effect of Mannich bases on some plant pathogenic fungi]. Folia Microbiologica, 1998, vol.43, pp.393-398.
4. Lingappa B., Girisha K.S., Kalluraya B., Rai S. [Regioselective reaction: Synthesis of novel Mannich bases derived from 3-(4,6-disubstituted-2-thiomethylpyrimidyl)-4-amino-5-mercapto-1,2,4-tri azoles and their antimicrobial properties]. Indian Journal of Chemistry Section B, 2008, vol.47, no.12, pp.1858-1864.
5. Sahoo S., Patwari P., Kumar M., Maliikarjuna C. [Synthesis and Biological Activity of Certain Mannich Bases Derivatives from 1, 2, 4-Triazoles]. Iranian Journal of Pharmaceutical Sciences, 2013, vol.9, no.4, pp.51-60.
6. Oloyede G., Fisayo-Bambi, Nwachukwu T. [Spectroscopic Properties and Antimicrobial Activity of Synthesized Mannich Bases: 1-phenylaminomethyl-naphthalen-2-ol and (2-([2-hydroxyethyl]amino)methyl)phenyl)Phenyl Peroxyanhydride]. American Journal of Drug Discovery and Development, 2014, vol.4, no.2, pp.113-120.
7. Aytemir M., Ozcelik B. [Synthesis and biological activities of new Mannich bases of chlorokojic acid derivatives]. Medicinal Chemistry Research, 2011, vol.20, no.4, pp.443-452.
8. Kapoor A., Amandeep K. [Synthesis, characterization, antibacterial, antifungal evaluation of novel mannich bases of 2,5-disubstituted indoles]. Der Pharma Chemica, 2016, vol.8, no.12, pp.247-253.
9. Shen S. Xiaohong S., Yuanfa L., Bang C. [Synthesis and Biological Activity of 1,3,4-Oxadiazole Mannich Bases Containing Pyrimidine Ring]. Chem. J. Chinese Universities, 2014, vol.35, no.7, pp.1427-1432.
10. Rabbani M.G., Islam M.R. [Synthesis and Characterization of Some Mannich Base Analogues of Ciprofloxacin: Antibacterial, Antifungal, and Cytotoxic Activities]. Journal of Scientific Research, 2021, vol.13, no.2, pp.545-559.
11. Shivananda M.K., Prakash S.M. [Antifungal activity studies of some mannich bases carrying nitrofur moiety]. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 2011, vol.3, no.2, pp.303-307.
12. Chourasia A.J., Jumade P.P., Kharabe U.V., Mude D. [Synthesis of newer Mannich bases of quinoline derivative for antimicrobial activity] International Journal of Chemical Science, 2009, vol.7, no.3, pp.1518-1530.
13. Abdullahi M.R., Rajeswari S. [Synthesis, characterization and biological activity of new Mannich base 1-((4-chlorophenyl)(2,5-dioxopyrrolidin-1-yl) methyl) urea]. Abstracts of 39th CSN Annual International Conference, Workshop and Exhibition, Rivers State University of Science and Technology, 2016, Port Harcourt, Nigeria, pp.26-29.

14. Abdulqhani A., Abbas N. Synthesis characterization and biological activity study of new Schiff and Mannich bases and some metal complexes derived from isatin and dithiooxamide // *Bioinorg. Chem. Applied.*– 2011.– №3.– Pp.706262-706271.
15. Kocabalkanli A., Ates O., Otuk G. Synthesis of Mannich Bases of Some 2,5-Disubstituted 4-Thiazolidinones and Evaluation of Their Antimicrobial Activities // *Archiv der Pharmazie.*– 2001.– V.334, №2.– Pp.35-39.
16. Idhayadhulla A., Surendra R., Kumar A., Abdul J. Nasser Synthesis of some Mannich base derivatives and their antimicrobial activity study // *Arabian Journal of Chemistry.*– 2014.– V.7, №6.– Pp.994-999.
17. Singh A., Wahi A.K. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of some new Mannich bases derived from 4-amino triazoles // *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences.*– 2011.– V.2, №2.– Pp.896-903.
18. Nadu T. Synthesis, characterization, antibacterial and antifungal activities of some Mannich bases // *Biology Engineering.*– 2013.– №4.– Pp.213-217.
19. Daisley R.W., Shah V.K. Synthesis and antibacterial activity of some 5-nitro-3-phenyliminoindol-2(3H)-ones and their N-Mannich bases // *J. Pharm. Sci.*– 1984.– V.73, №3.– Pp.403-407.
20. Sharma P., Singh D.C. Synthesis, characterization and biological evaluation of some novel-Mannich bases of heterocyclic 1,3,4-thiadiazole // *Journal of Drug Delivery and Therapeutics.*– 2019.– V.9, №4.– Pp.220-228.
21. Prabhakar V., Sudhakar K. Synthesis, characterization and biological evaluation of novel pyrimidine linked 1,3,4-thiadiazole Mannich-base derivatives for their antimicrobial activities // *International Journal of Pharmaceutical and Clinical Research.*– 2019.– V.11, №3.– Pp.101-110.
22. Deo P. S., Rawat R., Shakya B. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Evaluation of Mannich Bases of 4-(Furan-2-yl-methyleneamino)-3-(2-hydroxyphenyl)-1H-1,2,4-triazole-5-thione // *Journal of Nepal Chemical Society.*– 2021.– V.42, №1.– Pp.6-15.
23. Dundar Y., Onurdag F., Onkol T. Synthesis and biological evaluation of some 4-amino-3-mercapto-1,2,4-triazoles bearing Mannich base // *Bioorganic and Medicinal Chemistry Reports.*– 2019.– №1-2.– Pp.32-37.
24. Ravichandran V., Mohan I.S., Kumar K.S. Synthesis and antimicrobial activity of Mannich bases of isatin and its derivatives with 2-[(2,6-dichlorophenyl)amino]phenylacetic acid // *ARKIVOC.*– 2007.– №14.– Pp.51-57.
25. Manavathu E.K., Vashishtha S.C., Alanqaden G.J., Bimmock J.R. In vitro antifungal activity of some Mannich bases of conjugated styryl ketones // *Canadian J. Microbiol.*– 1998.– V.44, №1.– Pp.44-49.
26. Dascalu E., Ghinet A., Lipka E., Furman C. Design, synthesis and antifungal activity of pterolactam-inspired amide Mannich bases // *Fitoterapia.*– 2020.– V.143.– Pp.104581-104587.
27. Mete E., Gul H., Bilqiner S., Algul O. Synthesis and antifungal evaluation of 1-aryl-2-dimethylaminomethyl-2-propen-1-one hydrochlorides // *Molecules.*– 2011.– V.16, №6.– Pp.4660-4671.
28. Hajiyeve G.E., Mammadbayli E.H., Ibrahimli S.I. Norbornene containing Mannich bases on the base of aliphatic amines // *Azerbaijan Chemical Journal.*– 2018.– №3.– Pp.50-56.
14. Abdulqhani A., Abbas N. [Synthesis characterization and biological activity study of new Schiff and Mannich bases and some metal complexes derived from isatin and dithiooxamide]. *Bioinorg. Chem. Applied*, 2011, no.3, pp.706262-706271.
15. Kocabalkanli A., Ates O., Otuk G. [Synthesis of Mannich Bases of Some 2,5-Disubstituted 4-Thiazolidinones and Evaluation of Their Antimicrobial Activities]. *Archiv der Pharmazie*, 2001, vol.334, no.2, pp.35-39.
16. Idhayadhulla A., Surendra R., Kumar A., Abdul J. Nasser [Synthesis of some Mannich base derivatives and their antimicrobial activity study] *Arabian Journal of Chemistry*, 2014, vol.7, no.6, pp.994-999.
17. Singh A., Wahi A.K. [Synthesis, characterization and antimicrobial activity of some new Mannich bases derived from 4-amino triazoles]. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 2011, vol.2, no.2, pp.896-903.
18. Nadu T. [Synthesis, characterization, antibacterial and antifungal activities of some Mannich bases]. *Biology Engineering*, 2013, no.4, pp.213-217.
19. Daisley R.W., Shah V.K. [Synthesis and antibacterial activity of some 5-nitro-3-phenyliminoindol-2(3H)-ones and their N-Mannich bases]. *J. Pharm. Sci.*, 1984, vol.73, no.3, pp.403-407.
20. Sharma P., Singh D.C. [Synthesis, characterization and biological evaluation of some novel Mannich bases of heterocyclic 1,3,4-thiadiazole]. *Journal of Drug Delivery and Therapeutics*, 2019, vol.9, no.4, pp.220-228.
21. Prabhakar V., Sudhakar K. [Synthesis, characterization and biological evaluation of novel pyrimidine linked 1,3,4-thiadiazole mannich-base derivatives for their antimicrobial activities]. *International Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, 2019, vol.11, no.3, pp.101-110.
22. Deo P. S., Rawat R., Shakya B. [Synthesis, Characterization and Antimicrobial Evaluation of Mannich Bases of 4-(Furan-2-yl-methyleneamino)-3-(2-hydroxyphenyl)-1H-1,2,4-triazole-5-thione]. *Journal of Nepal Chemical Society*, 2021, Vol.42, no.1, pp.6-15.
23. Dundar Y., Onurdag F., Onkol T. [Synthesis and biological evaluation of some 4-amino-3-mercapto-1,2,4-triazoles bearing Mannich base]. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Reports*, 2019, no.1-2, pp.32-37.
24. Ravichandran V., Mohan I.S., Kumar K.S. [Synthesis and antimicrobial activity of Mannich bases of isatin and its derivatives with 2-[(2,6-dichlorophenyl)amino]phenylacetic acid]. *ARKIVOC*, 2007, no.14, pp.51-57.
25. Manavathu E.K., Vashishtha S.C., Alanqaden G.J., Bimmock J.R. [In vitro antifungal activity of some Mannich bases of conjugated styryl ketones]. *Canadian J. Microbiol.*, 1998, vol.44, no.1, pp.44-49.
26. Dascalu E., Ghinet A., Lipka E., Furman C. [Design, synthesis and antifungal activity of pterolactam-inspired amide Mannich bases]. *Fitoterapia*, 2020, vol.143, pp.104581-104587.
27. Mete E., Gul H., Bilqiner S., Algul O. [Synthesis and antifungal evaluation of 1-aryl-2-dimethylaminomethyl-2-propen-1-one hydrochlorides]. *Molecules*, 2011, vol.16, no.6, pp.4660-4671.
28. Hajiyeve G.E., Mammadbayli E.H., Ibrahimli S.I. [Norbornene contain Mannich bases on the base of aliphatic amines]. *Azerbaijan Chemical Journal*, 2018, no.3, pp.50-56.

29. Hajiyeva G.E., Mammadbayli E.H., Ibrahimli S.I. Norbornene containing Mannich bases on the basis of cyclic amines // *Processes of Petrochemistry and oil Refining*.– 2017.– V.18, №4.– Pp.331-340.
30. Hajiyeva G.E., Mammadbayli E.H., Ibrahimli S.I. Synthesis and properties of Mannich bases on the basis of norbornenylmethanol, aliphatic amines and benzaldehyde // *Processes of Petrochemistry and oil Refining*.– 2020.– V.21, №1.– Pp.36-44.
31. Hajiyeva G.E. Synthesis of Mannich bases based on norbornenylmethanol, cyclic amines and benzaldehyde and their antimicrobial activity // *Azerbaijan Chemical Journal*.– 2019.– №3.– Pp.68-74.
32. Гаджиева Г.Э. Аминометоксипроизводные норборненилметанола как ингибиторы биокоррозии // *Практика противокоррозионной защиты*.– 2020.– Т.25, №1.– С.31-38.
33. Гаджиева Г.Э., Мамедбейли Э.Г., Ибрагимли С.И. Исследование антимикробной активности аминометоксипроизводных бицикло-[2.2.1]гепт-2-ена на основе алифатических аминов // *Гяджинское отделение НАНА «Сборник известий»*.– 2018.– №4 (74).– С.62-67.
34. Гаджиева Г.Э. О взаимосвязи оптической и фармакологической активности веществ // *Труды молодых ученых*.– 2014.– №9.– С.28-31.
35. Гаджиева Г.Э. Биологически активные производные норборнена: синтез бицикло(2.2.1)-гепт-5-ен-содержащих оснований Манниха // *Химия в интересах устойчивого развития*.– 2021.– №4.– С.201-221.
36. Гаджиева Г.Э. Ионные жидкости в реакциях аминометилирования // *Процессы нефтехимии и нефтепереработки*.– 2020.– №4.– С.234-241.
29. Hajiyeva G.E., Mammadbayli E.H., Ibrahimli S.I. [Norbornene containing Mannich bases on the basis of cyclic amines]. *Processes of Petrochemistry and oil Refining*, 2017, vol.18, no.4, pp.331-340.
30. Hajiyeva G.E., Mammadbayli E.H., Ibrahimli S.I. [Synthesis and properties of Mannich bases on the basis of norbornenylmethanol, aliphatic amines and benzaldehyde]. *Processes of Petrochemistry and oil Refining*, 2020, vol.21, no.1, pp.36-44.
31. Hajiyeva G.E. [Synthesis of Mannich bases based on norbornenylmethanol, cyclic amines and benzaldehyde and their antimicrobial activity]. *Azerbaijan Chemical Journal*, 2019, no.3, pp.68-74.
32. Hajiyeva G.E. *Aminometoksiproduzvodnye norbornenilmetanola kak inhibitory biokorroziy* [Aminomethoxy derivatives of norbornenylmethanol as biocorrosion inhibitors]. *Praktika protivikorroziionnoy zashity* [Practice of anticorrosion protection], 2020, vol.25, no.1, pp.31-38.
33. Hajiyeva G.E., Mammadbayli E.H., Ibrahimli S.I. *Issledovanie antimikrobnoy aktivnosti aminometoksiproduzvodnykh bitsiklo[2.2.1]-hept-2-ena na osnove alifaticheskikh aminov* [Study of the antimicrobial activity of aminomethoxy derivatives of bicyclo-[2.2.1]hept-2-ene based on aliphatic amines]. *Gandzhinskoe otделение NANA Sbornik izvestiy* [Gyazha branch of ANAS «Collection of news»], 2018, no.4 (74), pp.62-67.
34. Hajiyeva G.E. *O vzaimosvyazi opticheskoy I farmakologicheskoy aktivnosti veshchestv* [On the relationship between the optical and pharmacological activity of substances]. *Trudy molodykh uchenykh* [Proceedings of young scientists], 2014, no.9, pp.28-31.
35. Hajiyeva G.E. *Biologicheski aktivnye produzvodnye norbornena: sintez bitsiklo[2.2.1]-hept-5-en-soderzhashikh osnovaniy Mannikha* [Biologically active derivatives of norbornene: synthesis of bicyclo(2.2.1)-hept-5-ene-containing Mannich bases]. *Khimiya v interesax ustoychivogo razvitiya* [Chemistry for Sustainable Development], 2021, no.4, pp.201-221.
36. Hajiyeva G.E. *Ionnye zhidkosti v reaktsiyax aminometilirovaniya* [Ionic liquids in aminomethylation reactions]. *Protsessy neftekhimii i neftepererabotki* [Processes of petrochemistry and oil refining], 2020, no.4, pp.234-241.

Н. Н. Гибадуллина (к.х.н., м.н.с.), В. А. Докичев (д.х.н., проф., зав.лаб.)

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ФТОРИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ И ПЕРВИЧНЫМИ АМИНАМИ

Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН,
лаборатория биоорганической химии и катализа
450054, г. Уфа, пр. Октября, 69; e-mail: hetcom@anrb.ru

N. N. Gibadullina, V. A. Dokichev

ON THE INTERACTION OF FLUORINATED DERIVATIVES OF ACETOACETIC ETHER WITH FORMALDEHYDE AND PRIMARY AMINES

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

Изучена реакция конденсации ди- и трифторметилированных производных ацетоуксусного эфира с формальдегидом и первичными аминами. Синтезированы новые дифторметилзамещенные производные 1,2,3,4-тетрагидропиридина и деацилированные гексагидропиримидины. Показано, что при использовании этил 3-оксо-4,4,4-трифтор-3-бутаноата реакция протекает с образованием 3,5-диэтоксикарбонил-2,6-дигидрокси-2,6-ди(трифторметил)тетрагидропирана и производных пиперидина, которые являются интермедиатами в синтезе 1,2,3,4-тетрагидропиридинов.

Ключевые слова: гексагидропиримидины; первичные амины; пиперидины; 1,2,3,4-тетрагидропиридины; формальдегид; этил 3-оксо-4,4-дифтор-3-бутаноат; этил 3-оксо-4,4,4-трифтор-3-бутаноат.

Работа выполнена в рамках Государственного задания УФИХ УФИЦ РАН по теме «Синтез биологически активных веществ на основе природных соединений. Создание экологически чистых материалов и технологий» №122031400260-7.

Фторсодержащие органические соединения нашли широкое применение в агрохимической, фармацевтической и биомедицинской областях благодаря таким уникальным свойствам фтора, как высокая электроотрицательность, малый атомный радиус, липофильность и электростатическое взаимодействие¹⁻⁴. Введение атома фтора или фторированных групп в молекулу органического соединения часто приводит к значительному

The condensation reaction of di- and trifluoromethylated derivatives of acetoacetic ester with formaldehyde and primary amines has been studied. New difluoromethyl-substituted derivatives of 1,2,3,4-tetrahydropyridine and deacylated hexahydropyrimidines have been synthesized. It has been shown that when ethyl 3-oxo-4,4,4-trifluoro-3-butanoate is used, the reaction proceeds with the formation of 3,5-diethoxycarbonyl-2,6-dihydroxy-2,6-di(trifluoromethyl)tetrahydropyran and piperidine derivatives, which are intermediates in the synthesis of 1,2,3,4-tetrahydropyridines.

Key words: ethyl 3-oxo-4,4-difluoro-3-butanoate; ethyl 3-oxo-4,4,4-trifluoro-3-butanoate; formaldehyde; hexahydropyrimidines; piperidines; primary amines; 1,2,3,4-tetrahydropyridines.

The work was carried out within the framework of the State Assignment of the UFIC UFRC RAS on the topic «Synthesis of biologically active substances based on natural compounds. Creation of environmentally friendly materials and technologies» No.122031400260-7.

изменению его физических и химических свойств и повышению биологической активности⁵⁻⁸.

Ранее было исследовано взаимодействие СН-кислот (ацетоуксусного эфира, ацетилацетона) с формальдегидом и различными первичными аминами или аминокислотами по реакции типа Манниха, в результате которого наблюдалось селективное образование производных гексагидропиримидина или 1,2,3,4-тетрагидропиридина⁹⁻¹².

В настоящей работе с целью исследования влияния атома фтора в составе СН-кислоты на

Дата поступления 17.09.22

протекание конденсации в условиях реакции Манниха нами изучена реакция фторированных 1,3-дикарбонильных соединений с формальдегидом и гидрохлоридами первичных аминов. В качестве СН-кислоты использовали ди- и трифторметилированные производные ацетоуксусного эфира - этил 3-оксо-4,4-дифтор-3-бутаноат (**1a**) и этил 3-оксо-4,4,4-трифтор-3-бутаноат (**1b**). Реакцию проводили в среде ацетатного буфера (pH 5.9) при комнатной температуре в мольном соотношении **1** : CH_2O : амин = 2 : 2 : 1. Взаимодействие этил 3-оксо-4,4-дифторбутаноата (**1a**) с водным раствором формальдегида и гидрохлоридом метиламина (**2a**) дает смесь 1,2,3,4-тетрагидропиридина **3a** и гексагидропиримидина **4a** с выходами 42 и 11 % (схема 1). Аналогично протекают реакции с изопропиламином (**2b**), *n*-бутиламином (**2c**) и бензиламином (**2d**), при этом выходы соответствующих 1,2,3,4-тетрагидропиридинов **3b-d** составляют 25, 38 и 26 %. Во всех случаях также наблюдается образование гексагидропиримидинов **4b-d** с выходами 19, 12 и 10 %.

Отметим, что при реакции нефторированного ацетоуксусного эфира с формальдегидом и первичными аминами селективно образуются гексагидропиримидины ¹⁰.

Взаимодействие этил 3-оксо-4,4,4-трифторбутаноата (**1b**) с водным раствором формальдегида и гидрохлоридами первичных аминов (метиламин, бензиламин) идет по несколько иному пути (схема 2). Так, реакцией кетозфира **1b** с формальдегидом и гидрохлоридом метиламина (**2a**) в среде ацетатного буфера (pH 5.9) в мольном соотношении **1b** : CH_2O : амин = 2 : 2 : 1 получены тетрагидропиран **5** с выходом 40% и гексагидропиримидин **4a**, не содержащий трифторацетильной группы, с выходом 18% (табл. 1). Гидрохлорид бензиламина (**2d**) вступает в указанную реакцию с образованием трех продуктов: тетрагидропирана

5 (49%), гексагидропиримидина **4d** (24%) и пиперидина **6a** (12%), который является интермедиатом в синтезе 1,2,3,4-тетрагидропиридинов ¹³. Для CF_3 -содержащих 1,3-дикарбонильных соединений характерно образование продуктов типа **6**, дегидратация которых происходит только в безводных условиях в присутствии сильных кислот ^{14,15}.

Таблица 1

**Выходы продуктов реакции
этил 3-оксо-4,4,4-трифторбутаноата **1b**
с формальдегидом и аминами **2a,d,e****

№	R	Выход, %		
1	Me	5 (40)	-	4a (18)
2	Bn	5 (49)	6a (12)	4d (24)
3	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	5 (47)	6b (22)	4e (13)
4*	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	5 (32)	6b (30)	-

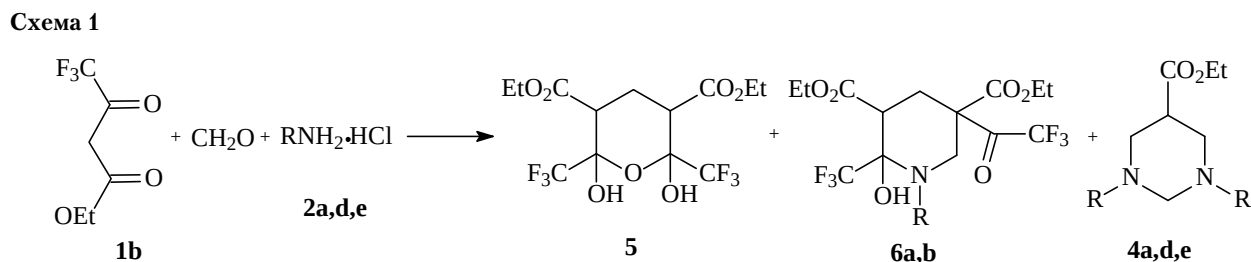
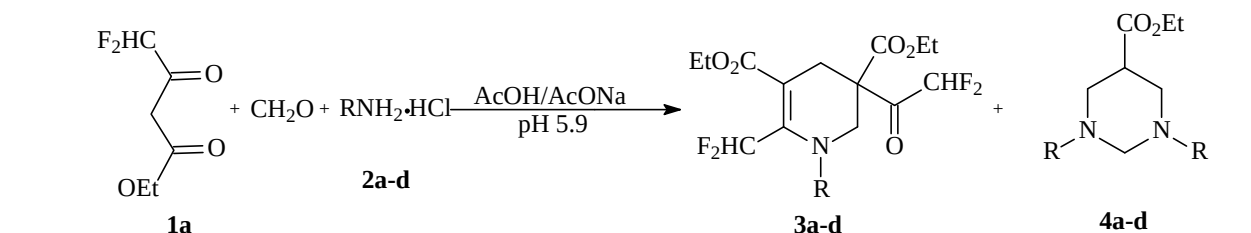
* Условия реакции: ДМФА, $\text{N}(\text{Et})_3$, 20–25 °С

При использовании в реакции гидрохлорида этилового эфира глицина **2e** выделены тетрагидропиран **5** (47%) пиперидин **6b** (22%) и гексагидропиримидин **4e** (13%). Проведение реакции в ДМФА в присутствии триэтиламина позволяет получить пиперидин **6b** с выходом 30%.

Таким образом, в результате реакции этил 3-оксо-4,4-дифторбутаноата с формальдегидом и первичными аминами в среде ацетатного буфера (pH=5.9) происходит образование наряду с гексагидропиримидинами 3-(дифторацетил)-6-(дифторметил)-1,2,3,4-тетрагидропиридинов с выходами до 42%. В то же время, этил 3-оксо-4,4,4-трифторбутаноата с формальдегидом и аминами приводит к преимущественному образованию гексафторзамещенных тетрагидропиранов.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{15}N и ^{19}F зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance III (500



МГц для ядер ^1H , 125 МГц для ядер ^{13}C , 50 МГц для ядер ^{15}N , и 470.59 МГц для ядер ^{19}F в CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры записаны на жидкостном хромато-масс-спектрометре LC-MS-2010EV Shimadzu (химическая ионизация). Температуры плавления определены на микростолике Boetius. Элементный анализ соединений проведен на CHNS-анализаторе EuroEA-3000 (HEKAtech GmbH). ТСХ анализ проведен на аналитических пластинах Sorbfil ПТСХ-АФ-А ООО «ИМИД». Препаративное разделение осуществлено с помощью колоночной хроматографии на силикагеле Macherey-Nagel Kieselgel 60 (70–230 mesh). В работе использовали коммерчески доступные амины и кетоэфиры фирмы Aldrich и Acros.

Общая методика. К раствору гидрохлорида амина **2a-e** (1.5 ммоль) в 0.5 мл ацетатного буфера (рН 5.9) при перемешивании прибавили СН-кислоту **1a,b** (3 ммоль), 0.27 г (3 ммоль) 33% водного раствора формальдегида и перемешивали 24 ч при комнатной температуре (20–25 °С). Реакционную смесь экстрагировали CH_2Cl_2 (3×10 мл), сушили безводным Na_2SO_4 , растворитель удаляли при пониженном давлении. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент – дихлорметан с увеличивающимся содержанием EtOAc от 0 до 30 % или гексан с увеличивающимся содержанием EtOAc от 0 до 30 %).

Диэтил 3-(дифторацетил)-6-(дифторметил)-1-метил-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,5-дикарбоксилат (3a). Выход 0.23 г (42%), желтое масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 1.22 (3H, т, J 7.1, CH_2CH_3); 1.27 (3H, т, J 7.1, CH_2CH_3); 2.81 (1H, д, J 17.3, H-4); 3.09 (1H, д, J 16.8, H-4); 3.14 (3H, с, CH_3); 3.51 (1H, д, J 12.9, H-2); 3.63 (1H, д, J 13.0, H-2); 4.15 (2H, к, J 7.1, CH_2CH_3); 4.22 (2H, к, J 7.1, CH_2CH_3); 5.95 (1H, т, $J_{\text{H-F}}$ 53.1, CHF_2); 7.76 (1H, т, $J_{\text{H-F}}$ 53.1, CHF_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д. (J , Гц): 13.82, 14.22 (CH_2CH_3); 28.45 (C-4); 40.47 (т, J 6.29, CH_3); 53.60 (C-2); 54.13 (C-3); 60.41, 62.61 (CH_2CH_3); 98.57 (т, J 6.29, C-5); 109.31 (т, J 255.29, CHF_2); 109.71 (т, J 241.46, CHF_2); 146.53 (т, J 20.12, C-6); 166.45, 168.20 (CO_2); 193.01 (т, J 25.15, C=O). Найдено, %: C 48.92; H 5.13; N 3.83. $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{F}_4\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 48.78; H 5.19; N 3.79. Масс-спектр (ХИ), m/z 370 [$\text{M}+\text{H}$].

Диэтил 3-(дифторацетил)-6-(дифторметил)-1-изопропил-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,5-дикарбоксилат (3b). Выход 0.15 г (25%), желтое масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 1.12 (3H, д, J 6.5, CHCH_3); 1.20 (3H, д, J 6.5, CHCH_3); 1.26 (3H, т, J 7.1, CH_2CH_3); 1.28 (3H, т, J 7.1, CH_2CH_3); 2.89 (2H, уш.с, H-4); 3.45 (1H, д, J 13.1, H-2); 3.53 (1H, д, J 13.1, H-2); 4.16 (2H, к, J 7.1, CH_2CH_3); 4.18 (2H, к, J 7.1, CH_2CH_3); 4.38–4.45 (1H, м, CHN); 5.97 (1H, т, $J_{\text{H-F}}$ 53.1, CHF_2); 7.79 (1H, т, $J_{\text{H-F}}$ 53.1,

CHF_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д. (J , Гц): 13.78, 14.27 (CH_2CH_3); 20.06, 20.08 (CHCH_3); 28.87 (C-4); 43.46 (C-2); 50.56 (т, J 6.29, CHN), 53.86 (C-3); 60.38, 62.52 (CH_2CH_3); 98.23 (т, J 6.29, C-5); 109.13 (т, J 252.78, CHF_2); 110.25 (т, J 241.46, CHF_2); 146.68 (т, J 20.12, C-6); 166.82, 168.37 (CO_2); 193.69 (т, J 25.15, C=O). Найдено, %: C 51.76; H 5.83; N 3.55. $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{F}_4\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 51.38; H 5.83; N 3.52. Масс-спектр (ХИ), m/z 398 [$\text{M}+\text{H}$].

Диэтил 1-бутил-3-(дифторацетил)-6-(дифторметил)-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,5-дикарбоксилат (3c). Выход 0.23 (38%), желтое масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 0.91 (3H, т, J 7.3, CH_3); 1.24 (3H, т, J 7.1, CH_2CH_3); 1.25 (3H, т, J 7.1, CH_2CH_3); 1.28–1.31 (2H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.54–1.60 (2H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2.87 (1H, д, J 17.3, H-4); 3.01 (1H, д, J 17.3, H-4); 3.31 (1H, м, CH_2N); 3.47 (1H, м, CH_2N); 3.50 (1H, д, J 13.0, H-2); 3.62 (1H, д, J 13.0, H-2); 4.15 (2H, к, J 7.1, CH_2CH_3); 4.23 (2H, к, J 7.1, CH_2CH_3); 5.99 (1H, т, $J_{\text{H-F}}$ 53.1, CHF_2); 7.79 (1H, т, $J_{\text{H-F}}$ 53.0, CHF_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д. (J , Гц): 13.78, 14.03, 14.29 (CH_2CH_3); 19.83 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 28.64 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 30.29 (C-4); 50.84 (C-2); 52.78 (т, J 6.29, CH_2N), 54.00 (C-3); 60.38, 62.62 (CH_2CH_3); 97.89 (т, J 6.29, C-5); 109.25 (т, J 252.78, CHF_2); 109.94 (т, J 240.20, CHF_2); 146.59 (т, J 20.12, C-6); 166.65, 168.35 (CO_2); 193.33 (т, J 23.89, C=O). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д. (J , Гц): -125.67 (1F, дд, $J_{\text{F-F}}$ 312.8, $J_{\text{F-H}}$ 53.1, CHF_2^{A}); -124.75 (1F, дд, $J_{\text{F-F}}$ 312.9, $J_{\text{F-H}}$ 53.1, CHF_2^{B}); -119.39 (1F, дд, $J_{\text{F-F}}$ 316.4, $J_{\text{F-H}}$ 53.0, CHF_2^{A}); -118.53 (1F, дд, $J_{\text{F-F}}$ 317.8, $J_{\text{F-H}}$ 53.0, CHF_2^{B}). Найдено, %: C 52.93; H 6.12; N 3.43. $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{F}_4\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 52.55; H 6.13; N 3.40. Масс-спектр (ХИ), m/z 412 [$\text{M}+\text{H}$].

Диэтил 1-бензил-3-(дифторацетил)-6-(дифторметил)-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,5-дикарбоксилат (3d). Выход 0.17 г (26%), желтое масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 1.19 (3H, т, J = 7.1, CH_2CH_3); 1.29 (3H, т, J 7.1, CH_2CH_3); 2.87 (1H, д, J 17.5, H-4); 3.08 (1H, д, J 17.5, H-4); 3.33 (1H, д, J 13.2, H-2); 3.49 (1H, д, J 13.2, H-2); 4.11 (2H, к, J 7.1, CH_2CH_3); 4.20 (2H, к, J 7.1, CH_2CH_3); 4.60 (1H, д, J 15.7, CH_2Ph); 4.69 (1H, д, J 15.7, CH_2Ph); 5.67 (1H, т, $J_{\text{H-F}}$ 53.1, CHF_2); 7.28 (2H, д, J 7.2, $\text{CH}(\text{Ar})$), 7.31 (1H, д, J 7.2, $\text{CH}(\text{Ar})$), 7.38 (2H, т, J 7.2, $\text{CH}(\text{Ar})$); 7.95 (1H, т, $J_{\text{H-F}}$ 52.9, CHF_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д. (J , Гц): 13.74, 14.26 (CH_2CH_3); 28.62 (C-4); 49.96 (C-2); 53.81 (C-3); 55.94 (т, J 6.29, CH_2Ph), 60.57, 62.56 (CH_2CH_3); 99.47 (т, J 6.29, C-5); 109.16 (т, J 254.04, CHF_2); 109.99 (т, J = 241.46, CHF_2); 127.88, 128.05, 128.72, ($\text{CH}(\text{Ar})$), 136.37, (C(Ar)), 146.26 (т, J 20.12, C-6); 166.54, 168.14 (CO_2); 193.35 (т, J 23.89, C=O). Спектр ^{15}N , δ , м.д. 78.78. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д. (J , Гц): -125.88 (1F, дд, $J_{\text{F-F}}$ 311.2, $J_{\text{F-H}}$ 53.2, CHF_2^{A});

-124.59 (1F, дд, $^2J_{F-F}$ 311.2, $^2J_{F-H}$ 52.9, CHF₂B); -117.72 (2F, д, J_{F-H} 52.3, CHF₂). Найдено, %: С 56.87; Н 5.19; N 3.16. C₂₁H₂₃F₄NO₅. Вычислено, %: С 56.63; Н 5.20; N 3.14. Масс-спектр (ХИ), m/z 446 [M+H].

Этил 1,3-диметилгексагидропиримидин-5-карбоксилат (4а). Выход 0.05 г (18%), желтое масло. Физико-химические характеристики совпали с литературными данными ¹⁶.

Этил 1,3-диизопропилгексагидропиримидин-5-карбоксилат (4б). Выход 0.06 г (19%), желтое масло. Физико-химические характеристики совпали с литературными данными ¹⁶.

Этил 1,3-дибутилгексагидропиримидин-5-карбоксилат (4с). Выход 0.04 г (12%), желтое масло. Физико-химические характеристики совпали с литературными данными ¹⁶.

Этил 1,3-дibenзилгексагидропиримидин-5-карбоксилат (4д). Выход 0.11 г (24%), желтое масло. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (J, Гц): 1.29 (3H, т, J 7.1, CH₂CH₃); 2.63 (1H, т, J 10.6, CH); 3.02 (2H, м, NCH₂N); 3.25 (4H, д, J 10.7, CH₂N); 3.64 (2H, д, J 13.0, CH₂Ph); 3.72 (2H, д, J 13.0, CH₂Ph); 4.09 (2H, к, J 7.1, CH₂CH₃); 7.21-7.25 (10H, м, CH(Ar)). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д. (CH₂CH₃); 37.64 (CH); 52.57 (CH₂N); 58.23 (CH₂Ph), 60.83 (CH₂CH₃); 72.80 (NCH₂N); 127.59 (p-CH(Ar), 128.27 (o-CH(Ar), 129.20 (m-CH(Ar), (CH(Ar)), 135.71 (C(Ar)), 171.97 (CO₂). Найдено, %: С 74.37; Н 7.73; N 8.26. C₁₈H₂₆N₂O₂. Вычислено, %: С 74.52; Н 7.74; N 8.28.

Этил-1,3-бис(2-этокси-2-оксоэтил)гексагидропиримидин-5-карбоксилат (4е). Выход 0.06 г (13%), прозрачное масло. Физико-химические характеристики совпали с литературными данными ¹⁷.

3,5-Диэтоксикарбонил-2,6-дигидрокси-2,6-ди(трифторметил)-тетрагидропиран (5). Выход 0.26 г (49%), белые кристаллы, $t_{пл}$ 103–104 °С. Фи-

зико-химические характеристики совпали с литературными данными ¹⁸.

Диэтил 3-(трифторацетил)-6-(гидрокси)-6-(трифторметил)-1-(бензил)-пиримидин-3,5-дикарбоксилат (6а). Выход 0.08 г (12%), желтое масло. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (J, Гц): 1.15 (3H, т, J 7.0, CH₂CH₃); 1.29 (3H, т, J 7.0, CH₂CH₃); 2.91 (1H, д, J 17.9, H-4); 3.01 (1H, д, J 17.9, H-4); 3.37 (1H, д, J 13.4, H-2); 3.44 (1H, д, J 13.4, H-2); 4.13-4.18 (2H, м, CH₂Ph); 4.23 (2H, к, J 7.1, CH₂CH₃); 4.25 (2H, к, J 7.1, CH₂CH₃); 7.21-7.39 (5H, м, CH(Ar)). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д. (J, Гц): 13.67, 13.80 (CH₂CH₃); 29.89 (C-4); 35.05 (C-5), 49.97 (C-2); 53.42 (C-3); 55.68 (CH₂Ph), 61.58, 63.01 (CH₂CH₃); 108.01 (C-6); 117.99 (к, J 291.46, CF₃); 119.16 (к, J 294.1, CF₃); 127.83, 128.03, 128.59, (CH(Ar)), 136.13, (C(Ar)), 167.10, 167.56 (CO₂); 186.27 (к, J 33.7, C=O). Найдено, %: С 50.57; Н 4.69; N 2.76. C₂₁H₂₃F₆NO₆. Вычислено, %: С 50.51; Н 4.64; N 2.80. Масс-спектр (ХИ), m/z 500 [M+H].

Диэтил 3-(трифторацетил)-6-(гидрокси)-6-(трифторметил)-1-(2-этокси-2-оксоэтил)-пиримидин-3,5-дикарбоксилат (6б). Выход 0.2 г (30%), прозрачное масло. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (J, Гц): 1.21-1.35 (9H, м, CH₂CH₃); 1.59 (1H, уш.с, H-5); 2.68 (1H, д, J 17.3, H-4); 2.76 (1H, д, J 17.2, H-4); 3.65 (1H, д, J 12.8, H-2); 3.71 (1H, д, J 18.9, CH₂CO₂Et); 3.87 (1H, д, J 12.7, H-2); 3.98 (1H, д, J 18.9, CH₂CO₂Et); 4.12-4.28 (6H, м, CH₂CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д. (J, Гц): 13.80, 13.99, 14.13 (CH₂CH₃); 26.90 (C-4); 45.09 (C-5); 52.34 (C-2); 52.75 (CH₂CO₂Et); 54.80 (C-3); 61.15, 62.30, 62.77 (CH₂CH₃); 96.62 (C-6); 116.56 (к, J 292.8, CF₃); 119.31 (к, J 293.9, CF₃); 166.86, 168.21, 170.42 (CO₂); 185.80 (к, J = 33.93, COCF₃). Найдено, %: С 43.59; Н 4.72; N 2.89. C₁₈H₂₃F₆NO₈. Вычислено, %: С 43.64; Н 4.68; N 2.83. Масс-спектр (ХИ), m/z 496 [M+H].

Литература

1. Wang J., Sanchez-Rosello M., Luis Acen J., del Pozo C., Sorochinsky A. E., Fustero S., Soloshonok V. A., Liu H. Fluorine in pharmaceutical industry: fluorine-containing drugs introduced to the market in the last decade (2001–2011) // *Chem. Rev.* – 2014. – V.114. – Pp.2432–2506.
2. Khavasi H. R., Rahimi N. Fluorine-substituted ligands induce structural diversity of coordination compounds // *Chemistry Select.* – 2017. – V.2, №34. – Pp.11314–11321.
3. Al-Otaibi F. A., Bakhotmah D. A. Synthetic of some new fluorine compounds bearing 1,2,4-triazine moieties and the related hetero-polycyclic nitrogen systems as pharmacological probes-Overview // *International Journal of Organic Chemistry.* – 2020. – V.10. – Pp.17–38.
4. Colmenero F., Lunelli B. Fluorine-substituted cyclobutenes in the solid state: crystal structures, vibrational spectra and mechanical and thermodynamic properties // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2022. – V.160. – No.110337.

References

1. Wang J., Sanchez-Rosello M., Luis Acen J., del Pozo C., Sorochinsky A. E., Fustero S., Soloshonok V. A., Liu H. [Fluorine in pharmaceutical industry: fluorine-containing drugs introduced to the market in the last decade (2001–2011)]. *Chem. Rev.*, 2014, vol.114, pp.2432–2506.
2. Khavasi H. R., Rahimi N. [Fluorine-substituted ligands induce structural diversity of coordination compounds]. *Chemistry Select*, 2017, vol.2, no.34, pp.11314–11321.
3. Al-Otaibi F. A., Bakhotmah D. A. [Synthetic of some new fluorine compounds bearing 1,2,4-triazine moieties and the related hetero-polycyclic nitrogen systems as pharmacological probes-Overview]. *International Journal of Organic Chemistry*, 2020, vol.10, pp.17–38.
4. Colmenero F., Lunelli B. [Fluorine-substituted cyclobutenes in the solid state: crystal structures, vibrational spectra and mechanical and thermodynamic properties]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2022, vol.160, no. 110337.

5. Yang X., Guan A. Application of fluorine-containing non-steroidal anti-androgen compounds in treating prostate cancer // *J. Fluor. Chem.* – 2014. – V.161. – Pp.1-10.
6. Makki M.S.T., Abdel-Rahman R.M., Alshammari N.A.H. Synthesis of novel fluorine compounds substituted-4-thiazolidinones derived from rhodanine drug as highly bioactive probes // *Curr. Org. Synth.* – 2019. – V.16, №3. – Pp.413-422.
7. Gibadullina N.N., Latypova D.R., Vakhitov V.A., Khasanova D.V., Zainullina L.F., Vakhitova Yu.V., Lobov A.N., Ugrak B.I., Tomilov Yu.V., Dokichev V.A. Synthesis and cytotoxic activities of difluoroacetyl-substituted hexahydropyrimidine derivatives // *J. Fluor. Chem.* – 2018. – V.211. – Pp.94-99.
8. Al-Harthy T., Zoghaib W., Abdel-Jalil R. Importance of fluorine in benzazole compounds // *Molecules.* – 2020. – V.25. – No.4677.
9. Гибадуллина Н.Н., Латыпова Д.Р., Нугуманов Т.Р., Спирихин Л.В., Докичев В.А. Synthesis of polyfunctionalized 1,1'-(α,ω -alkanediyl)bis(1,2,3,4-tetrahydropyridines) // *ХГС.* – 2017. – Т.53, №10. – С.1098-1102.
10. Латыпова Д.Р. Реакция Манниха в синтезе гексагидропиримидинов и 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанов // *Баш. хим. ж.* – 2018. – Т.25, №2. – С.10-23.
11. Ишмияров Э.Р., Рахимова Н.Т., Латыпова Д.Р., Спирихин Л.В., Абдуллин М.И., Докичев В.А. Однореакторный синтез полизамещенных 1,2,3,4-тетрагидропиримидинов // *ЖОрХ.* – 2015. – Т.51, №12. – С.1803-1806.
12. Latypova D.R., Badamshin A.G., Gibadullina N.N., Khusnutdinova N.S., Zainullina L.F., Vakhitova Y.V., Tomilov Y.V., Dokichev V.A. Synthesis and *in vitro* cytotoxicity evaluation of some N-substituted α -amino acid derivatives containing a hexahydropyrimidine moiety // *Med. Chem. Res.* – 2017. – V.26. – Pp.900-908.
13. Yu D.-F., Wang Y., Xu P.-F. Organocatalytic enantioselective multicomponent cascade reaction: facile access to tetrahydropyridines with C3 all-carbon quaternary stereocenters // *Tetrahedron.* – 2011. – V.67. – Pp.3273-3277.
14. Бургарт Я.В., Кузюева О.Г., Прядеина М.В., Каппе С.О., Салоутин В.И. Фторсодержащие 1,3-дикарбонильные соединения в синтезе производных пиримидина // *ЖОрХ.* – 2001. – Т.37. – С.915-926.
15. Solovyev P.A., Fesenko A.A., Shutalev A.D. A new synthesis of 4- or/and 6-CF₃-containing hexahydro- and 1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-2-ones // *J. Fluor. Chem.* – 2016. – V.182. – Pp.28-33.
16. Perillo I.A., Garcia M.B., Bisceglia J.A., Orelli L.R. N-arylhexahydropyrimidines. Part 1. Synthesis and ¹H NMR characterization of 1,3-di and 1,2,3-trisubstituted derivatives // *J. Heterocycl. Chem.* – 2002. – V.39. – Pp.655-661.
17. Gibadullina N.N., Latypova D.R., Novikov R.A., Tomilov Y.V., Dokichev V.A. Reaction of trifluoromethyl 1,3-dicarbonyl compounds with formaldehyde and esters of natural α -aminoacids // *Arkivoc.* – 2017. – V.IV. – Pp. 222-235.
18. Dey A.S., Jowllib M.M. Synthesis and properties of fluorine-containing heterocyclic compounds. 111. Substituted tetrahydropyrans // *J. Org. Chem.* – 1965. – V.30. – Pp.3237-3239.
5. Yang X., Guan A. [Application of fluorine-containing non-steroidal anti-androgen compounds in treating prostate cancer]. *J. Fluor. Chem.*, 2014, vol.161, pp.1-10.
6. Makki M.S.T., Abdel-Rahman R.M., Alshammari N.A.H. [Synthesis of novel fluorine compounds substituted-4-thiazolidinones derived from rhodanine drug as highly bioactive probes]. *Curr. Org. Synth.*, 2019, vol.16, no.3, pp.413-422.
7. Gibadullina N.N., Latypova D.R., Vakhitov V.A., Khasanova D.V., Zainullina L.F., Vakhitova Yu.V., Lobov A.N., Ugrak B.I., Tomilov Yu.V., Dokichev V.A. [Synthesis and cytotoxic activities of difluoroacetyl-substituted hexahydropyrimidine derivatives]. *J. Fluor. Chem.*, 2018, vol.211, pp. 94-99.
8. Al-Harthy T., Zoghaib W., Abdel-Jalil R. [Importance of fluorine in benzazole compounds]. *Molecules*, 2020, vol.25, no.4677.
9. Gibadullina N.N., Latypova D.R., Nugumanov T.R., Spirikhin L.V., Dokichev V.A. [Synthesis of polyfunctionalized 1,1'-(α,ω -alkanediyl)bis(1,2,3,4-tetrahydropyridines)]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2017, vol.53, no.10, pp.1098-1102.
10. Latypova D.R. *Reaktsiya Mannikha v sinteze geksagidropirimidinov i 3,7-diazabitsiklo[3.3.1]nonanov* [Mannich-type reaction for synthesis of hexahydropyrimidines and 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonanes]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2018, vol.25, no.2, pp.10-23.
11. Ishmiyarov E.R., Latypova D.R., Spirikhin L.V., Abdullin M.I., Dokichev V.A., Rakhimova N.T. [One-pot synthesis of polysubstituted 1,2,3,4-tetrahydropyridines]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2015, vol.51, no.12, pp.1770-1773.
12. Latypova D.R., Badamshin A.G., Gibadullina N.N., Khusnutdinova N.S., Zainullina L.F., Vakhitova Y.V., Tomilov Y.V., Dokichev V.A. [Synthesis and *in vitro* cytotoxicity evaluation of some N-substituted α -amino acid derivatives containing a hexahydropyrimidine moiety]. *Med. Chem. Res.*, 2017, vol.26, pp. 900-908.
13. Yu D.-F., Wang Y., Xu P.-F. [Organocatalytic enantioselective multicomponent cascade reaction: facile access to tetrahydropyridines with C3 all-carbon quaternary stereocenters]. *Tetrahedron*, 2011, vol.67, pp.3273-3277.
14. Burgart Ya.V., Kuzueva O.G., Pryadeina M.V., Kappe C.O., Saloutin V.I. [Fluorocontaining 1,3-dicarbonyl compounds in the synthesis of pyrimidine derivatives]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2001, vol.37, pp.869-880.
15. Solovyev P.A., Fesenko A.A., Shutalev A.D. [A new synthesis of 4- or/and 6-CF₃-containing hexahydro- and 1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-2-ones]. *J. Fluor. Chem.*, 2016, vol.182, pp.28-33.
16. Perillo I.A., Garcia M.B., Bisceglia J.A., Orelli L.R. [N-arylhexahydropyrimidines. Part 1. Synthesis and ¹H NMR characterization of 1,3-di and 1,2,3-trisubstituted derivatives]. *J. Heterocycl. Chem.*, 2002, vol.39, pp.655-661.
17. Gibadullina N.N., Latypova D.R., Novikov R.A., Tomilov Y.V., Dokichev V.A. [Reaction of trifluoromethyl 1,3-dicarbonyl compounds with formaldehyde and esters of natural α -aminoacids]. *Arkivoc*, 2017, vol.iv, pp. 222-235.
18. Dey A.S., Jowllib M.M. [Synthesis and properties of fluorine-containing heterocyclic compounds. 111. Substituted tetrahydropyrans]. *J. Org. Chem.*, 1965, vol.30, pp. 3237-3239.

Р. Р. Губайдуллин (к.х.н., н.с.), Э. Р. Шакурова (к.х.н., н.с.), Л. В. Парфенова (д.х.н., зав. лаб.)

СИНТЕЗ НОВЫХ [3,2-*b*]ФУРАН-КОНДЕНСИРОВАННЫХ АНАЛОГОВ ТРИТЕРПЕНОИДОВ ЛУПАНОВОГО РЯДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ Au-КАТАЛИЗИРУЕМОЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ 1,3-ДИИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Институт нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра
Российской Академии наук, лаборатория органического синтеза
450075, г. Уфа, пр. Октября, 141; e-mail: rinatg83@mail.ru, shakurovaer@mail.ru, luda_parfenova@ipc-ras.ru

R. R. Gubaidullin, E. R. Shakurova, L. V. Parfenova

SYNTHESIS OF NOVEL [3,2-*b*]FURANE-FUSED ANALOGS OF LUPANE TRITERPENOIDS FROM USING OF Au-CATALYZED HETEROCYCLIZATION OF 1,3-DIYNE DERIVATIVES

Institute of Petrochemistry and Catalysis of Ufa Federal Research Center RAS
141, Prospekt Oktyabrya Str., 450075 Ufa, Russian Federation; e-mail: rinatg83@mail.ru,
shakurovaer@mail.ru, luda_parfenova@ipc-ras.ru

Получены новые [3,2-*b*]фуран-конденсированные пентациклические тритерпеноиды на основе Au-катализируемой 5-экзо-диг гетероциклизации 1,3-дииновых производных тритерпеновых кислот. Исследовано влияние природы растворителя и структуры катализатора на выход продукта реакции. Показано, что из числа испытанных катализаторов наиболее высокую каталитическую активность в гетероциклизации тритерпеноидов проявляет система на основе комплекса хлорида золота и трифлата серебра, а наилучшим растворителем является толуол. Выход продуктов гетероциклизации составил 57–60 %.

Ключевые слова: α -алкилирование; алкины; гетероциклы; 1,3-диины; металлокомплексный катализ; пентациклические тритерпеноиды; фураны; 5-экзо-диг циклизация.

New [3,2-*b*]furan-fused pentacyclic triterpenoids have been obtained via Au-catalyzed 5-exo-dig heterocyclization of 1,3-diyne derivatives of triterpene acids. The effect of the solvent nature and catalyst structure on the product yield was studied. Among the tested catalysts a system based on gold chloride and silver triflate in toluene showed the highest activity in the triterpenoid heterocyclization. The heterocyclization products were obtained in 57–60 % yields.

Key words: α -alkylation; alkynes; heterocycles; 1,3-diynes; metal complex catalysis; pentacyclic triterpenoids; furans; 5-exo-dig cyclization.

Работа выполнена в соответствии с федеральной программой FMRS-2022-0081. Структурные исследования проведены в Региональном Центре коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН, Отделение – Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН.

*The part of the research was carried out in accordance with federal program FMRS-2022-0081. The structural studies of compounds [3,2-*b*]pyrrole-fused pentacyclic triterpenoids were performed with the use of Collective Usage Centre «Agidel» of Ufa Research Center of Russian Academy of Sciences at the Institute of Petrochemistry and Catalysis.*

Дата поступления 24.08.22

Полизамещенные фураны представляют собой важный класс кислородсодержащих гетероциклов, входящих в состав биологически активных соединений ^{1,2}. Эти пятичленные гетероциклы обладают высоким фармакологическим потенциалом и активно используются в качестве синтонов в медицинской химии для разработки новых лекарств ^{3,4}.

Большинство классических методов синтеза фуранов основано на реакциях Пааля-Кнорра, Фейста-Бенари и др. Эти методы синтеза не всегда подходят для соединений, которые содержат в своей структуре чувствительные функциональные группы из-за необходимости использования жестких условий реакции. Поэтому развитие более новых и эффективных методов синтеза полизамещенных фуранов в мягких условиях остаются предметом постоянного интереса. В настоящее время синтез гетероциклических соединений осуществляется в основном в условиях металлокомплексного катализа, поскольку с его помощью можно синтезировать замещенные молекулы фуранов из доступных субстратов в достаточно мягких условиях ^{5–11}.

В развитие исследований по изучению химических превращений несимметричных 1,3-дииновых тритерпенов **4–6**, полученных из C(2)-пропаргильных производных тритерпеноидов **1–3** в найденных ранее условиях ¹² (схема 1), а также разработки каталитического метода синтеза замещенных терпеновых фуранов нами на примере модельной реакции изучена гетероциклизация 1,3-диинового производного бетулиновой кислоты **4** под действием катализаторов AuCl(PPh₃), AgOTf в среде толуола.

Выдвинутая идея опиралась на ранее разработанный прямой атом-экономный метод синтеза новых [3,2-*b*]фуран-конденсированных тритерпеноидов с использованием золото-катализируемой 5-экзо-диг гетероциклизации доступных 2-алкинильных производных тритерпеноидов лупанового, урсанового и олеананового ряда ¹³. Ключевой стадией в данной реакции является формирование золотосодержащего цвиттерионного интермедиата ^{8,9}.

Мы исходили из предпосылки, что в выбранных нами условиях каталитический цикл инициируется координацией Au(I)-катализатора с ацетиленовой связью в алкинильном фрагменте терпеноида. Образующийся катионный комплекс золота **A** промотирует 5-экзо-диг атаку нуклеофильным атомом кислорода на активированную C≡C-связь с одновременным отрывом H–C(2) протона в кольце **A** тритерпеноида. В результате образуется золото-содержащий цвиттерионный интермедиат **B**. Протодеаурирование интермедиата **B** приводит к высвобождению катализатора и образованию нестабильного алкилиденфуранового производного тритерпеноида **B**, который в результате быстрой изомеризации трансформируется в продукт реакции (схема 2).

В результате проведенных исследований установили, что гетероциклизация 1,3-диинового производного бетулиновой кислоты **4** под действием катализаторов AuCl(PPh₃) (5% мол.) и AgOTf (5% мол.) в условиях (**4** : AuCl(PPh₃) : AgOTf = 1:0.05:0.05, толуол, 1 ч, ~20 °C) проходит с образованием [3,2-*b*]фуран конденсированного бетулина **7** с общим выходом 58% (схема 3).

Было установлено, что реакция 5-экзо-диг циклизации соединения **4** протекает в ароматических (толуол, бензол) растворителях (табл. 1). Из числа испытанных катализаторов наиболее высокую каталитическую активность в гетероциклизации тритерпеноида **4** в толуоле проявляет система катализаторов AuCl(PPh₃) и AgOTf (табл. 1).

Изменение соотношения катализаторов AuCl(PPh₃) и AgOTf в сторону увеличения концентрации AuCl(PPh₃) или AgOTf по отношению к исходному диину не привело к увеличению общего выхода целевого фурана.

В найденных условиях (тритерпен: AuCl(PPh₃) : AgOTf = 1 : 0.05 : 0.05, толуол, 1–1.5 ч, ~20 °C) осуществлены реакции гетероциклизации соединений **5** и **6** с получением соответствующих [3,2-*b*]фуран-конденсированных тритерпеноидов **8** и **9** с выходами 57–60 % (схема 4, табл. 1).

Структура полученных соединений была подтверждена 1D (¹H, ¹³C) и 2D (HSQC, HMBC,

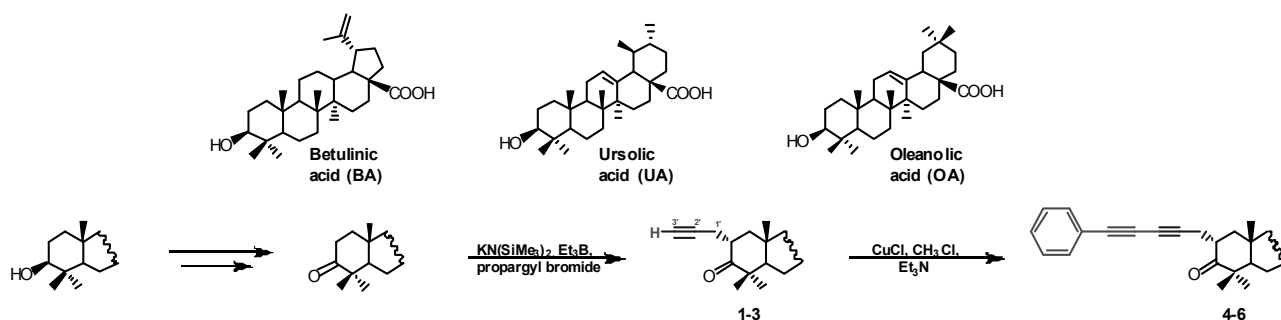


Схема 1

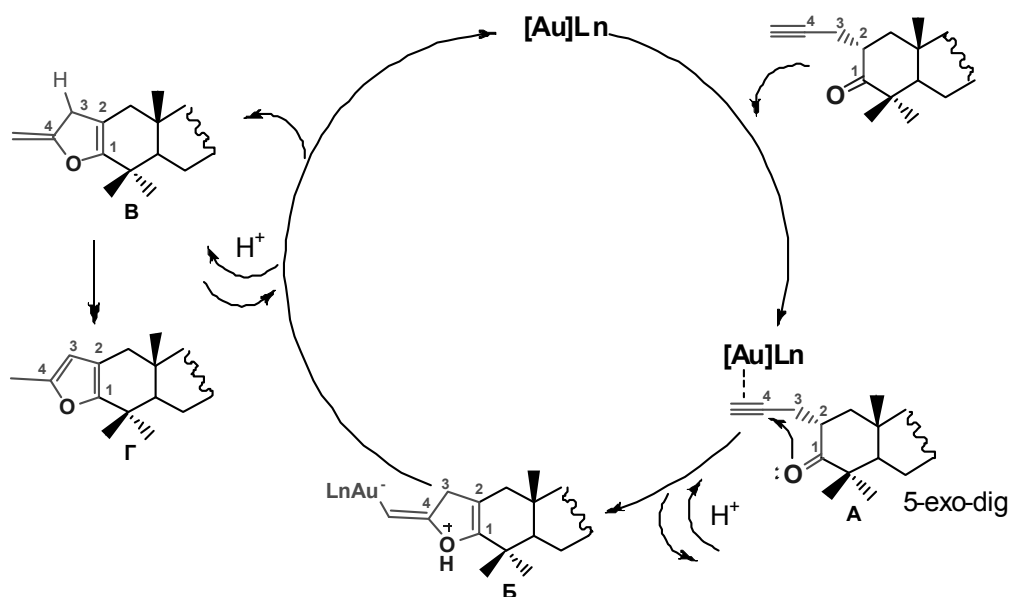


Схема 2

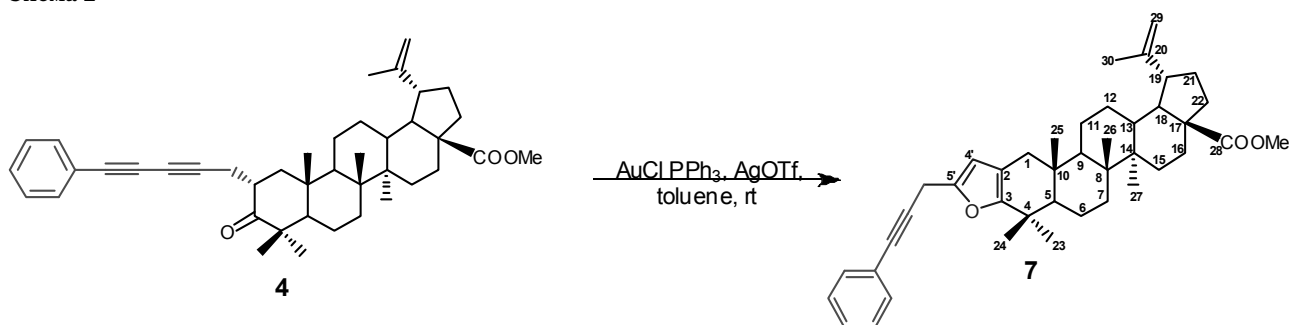


Схема 3

Таблица 1

Оптимизация условий реакции гетероциклизации

№	Субстрат	Растворитель	Катализатор	Выход %
1	4	толуол	AuCl(PPh ₃)/AgOTf	58
2	4	бензол	AuCl(PPh ₃)/AgOTf	30
3	4	диметоксиэтан	AuCl(PPh ₃)/AgOTf	следы
4	4	ацетонитрил	AuCl(PPh ₃)/AgOTf	-
5	4	толуол	AuCl(PPh ₃)	-
6	4	толуол	AgOTf	следы
7	4	толуол	Pd[P(C ₆ H ₅) ₃] ₂ Cl ₂	-
8	5	толуол	AuCl(PPh ₃)/AgOTf	57
9	6	толуол	AuCl(PPh ₃)/AgOTf	60

COSY) ЯМР экспериментами. Так, в спектре ЯМР ¹³C соединения **7** наблюдалось смещение сигналов углеродных атомов ацетиленовой связи C-7' и C-8' в слабое поле (в область 85.2, 81.0 м.д. соответственно). В спектре отсутствовали сигналы второй ацетиленовой связи и карбонильного атома углерода, что свидетельствует об участии этих групп исходного метилбетулоната **4** во внутримолекулярной циклизации.

Помимо характерного сигнала четвертичного атома углерода C-20 (150.6 м. д.), в спектре появились три новых сигнала четвертичных атомов углерода (DEPT, HSQC) при 113.9, 147.8 и 155.6

м. д., которые были отнесены к атомам C(2), C(5') и C(3), соответственно (схема 3, табл. 5). В спектре ЯМР ¹H присутствуют сигналы при 4.77 и 4.64 м.д., которые отнесены к протонам винилиденной связи и новый синглет винильного протона H 4' при 6.00 м.д.

Таким образом, нами получены новые производные тритерпеноидов, содержащие в своей структуре фурановое кольцо, под действием комплекса Au(I) и трифлата серебра. В настоящее время проводится систематическое исследование этой реакции с целью вовлечения широкого круга 2-алкильных производных тритерпеновых кислот.

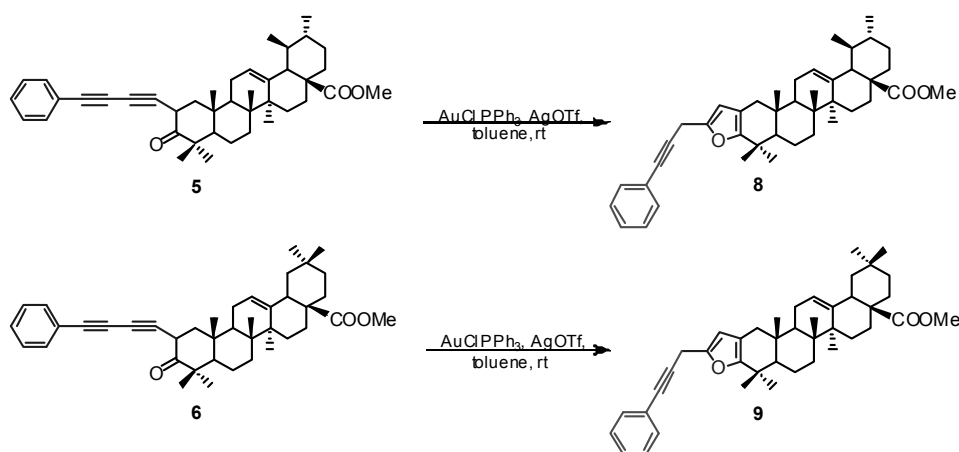


Схема 4

Экспериментальная часть

ИК-спектры зарегистрированы на спектрометре «Bruker Vertex 70v» в тонком слое или в растворе CHCl_3 . Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на приборе «Bruker AVANCE-500» (рабочая частота для ^1H 500.13 МГц; для ^{13}C 125.78 МГц) или на «Bruker AVANCE-400» (рабочая частота для ^1H 400.13 МГц; для ^{13}C 100.62 МГц), внутренний стандарт Me_4Si , растворитель CDCl_3 . Элементный анализ выполнен на анализаторе «Karlo Erba 1106». Реактивы и растворители были приобретены у коммерческих поставщиков (Aldrich, Sigma и т.д.) и использовались без дальнейшей очистки. Тритерпеноиды **1–3** получали, как описано ранее ¹⁴.

Общая методика синтеза [3,2-*b*]фуран конденсированных тритерпеноидов **7–9**.

К раствору 1,3-диина 0.17 ммоль в сухом толуоле присыпали $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)_3$ (хлорид трифенилфосфинзолота (I)) (5 ммоль) и AgOTf (трифлат серебра) (5 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 1–1.5 ч при комнатной температуре в атмосфере аргона. Завершение реакции контролировалось с помощью ТСХ-анализа. Реакционную смесь концентрировали. Остаток упарили и очищали колоночной хроматографией на силикагеле (гексан- EtOAc 50 : 1 $\rightarrow$ 10 : 1), получили соединения **7–9**.

Метил 5'-(фенилэтинил)фурано[3,2-*b*]луп-20(29)-ен-28-оат (7). светло-желтый порошок, (60 мг, 58%): $R_f=0.53$ (гексан/ EtOAc 10:1); $T_{\text{пл}}$ 72–74 °C; Найдено, %: C 82.97, H 8.99, $\text{C}_{42}\text{H}_{54}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 83.12, H 8.97. ИК-спектр (CHCl_3): $\nu=1727$ (C=O), 1619 (C=C) cm^{-1} . ЯМР ^1H (δ , м.д., 500 МГц, CDCl_3): 7.47–7.45 (м, 2H; аром.), 7.32–7.28 (м, 3H; аром.), 6 (с, 1H; H-4'), 4.77, 4.64 (с, 2H; H-29), 3.78 (с, 2H; H-6'), 3.7 (с, 3H; COOMe), 3.03 (м, 1H; H-19), 2.4 (д, 1H; $J=15$ Гц, $\text{H}^{\text{a}}-1$), 2.28–0.92 (м, 21H; CH , CH_2 и 1H. $\text{H}^{\text{b}}-1$), 1.72 (с, 3H; H-30),

1.23, 1.12, 1.01, 0.99, 0.87 (все с, 3H каждая; H-23–H-27). ЯМР ^{13}C (δ , м.д., 125 МГц, CDCl_3): 176.7 (C28), 155.6 (C3), 150.6 (C20), 147.8 (C5'), 131.6, 128.2, 127.8, 123.7 (аром.), 114 (C2), 109.6 (C29), 107.5 (C4'), 85.2 (C8'), 81.6 (C7'), 56.6 (C17), 53.6 (C5), 51.3 (COOMe), 49.4 (C18), 49.2 (C9), 47 (C19), 42.4 (C14), 40.7 (C8), 38.6 (C1), 38.6 (C10), 38.4 (C13), 37 (C22), 34.7 (C4), 33.5 (C7), 32.1 (C16), 30.6 (C21), 29.8 (C15), 29.1 (C23), 25.6 (C12), 21.4 (C11), 21.4 (C24), 19.7 (C6'), 19.4 (C6), 19.4 (C30), 16.3 (C25), 15.7 (C27), 14.7 (C26).

Метил 5'-(фенилэтинил)фурано[3,2-*b*]урс-12-ен-28-оат (8). светло-желтый порошок, (59 мг, 57%): $R_f=0.52$ (гексан/ EtOAc 10 : 1); $T_{\text{пл}}$ 79–81 °C; Найдено, %: C 82.92, H 8.99, $\text{C}_{42}\text{H}_{54}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 83.12, H 8.97. ИК-спектр (CHCl_3): $\nu=1725$ (C=O), 1605 (C=C) cm^{-1} . ЯМР ^1H (δ , м.д., 400 МГц, CDCl_3): 7.46–7.42 (м, 2H; аром.), 7.33–7.28 (м, 3H; аром.), 5.99 (с, 1H; H-4'), 5.35 (м, 1H; H-12), 3.78 (с, 2H; H-6'), 3.65 (с, 3H; COOMe), 2.4 (д, 1H; $J=15$ Гц, $\text{H}^{\text{a}}-1$), 2.30 (м, 1H; H-18), 2.12–1.07 (м, 19H; CH , CH_2 и 1H. $\text{H}^{\text{b}}-1$), 1.26, 1.16, 1.14, 0.98, 0.85 (все с, 3H каждая; H-23–H-27), 0.99 (д, 3H; H-30), 0.93 (д, 3H; H-29). ЯМР ^{13}C (δ , м.д., 100 МГц, CDCl_3): 178.1 (C28), 155.6 (C3), 147.9 (C5'), 138.1 (C13), 131.7, 128.2, 127.8, 123.7 (аром.), 124.6 (C12), 113.9 (C2), 107.4 (C4'), 85.2 (C8'), 81.5 (C7'), 53.6 (C5), 53.1 (C18), 51.5 (COOMe), 48.2 (C17), 46.1 (C9), 42.2 (C14), 39.6 (C8), 39.2 (C19), 38.9 (C20), 38.4 (C1), 38.4 (C10), 36.7 (C22), 34.8 (C4), 32.4 (C7), 30.7 (C21), 29.3 (C23), 28.1 (C15), 24.3 (C16), 23.5 (C27), 23.4 (C11), 21.5 (C24), 21.2 (C30), 19.6 (C6'), 19.4 (C6), 17.1 (C26), 16.8 (C25), 15.7 (C29).

Метил 5'-(фенилэтинил)фурано[3,2-*b*]олеан-12-ен-28-оат (9). Светло-желтый порошок, (62 мг, 60%): $R_f=0.52$ (гексан/ EtOAc 10 : 1); $T_{\text{пл}}$ 78–80 °C; Найдено, %: C 82.87, H 8.95, $\text{C}_{42}\text{H}_{54}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 83.12, H 8.97. ИК-спектр (CHCl_3): $\nu=1725$ (C=O), 1601 (C=C) cm^{-1} . ЯМР ^1H (δ , м.д., 400 МГц, CDCl_3): 7.45–7.41 (м, 2H; аром.), 7.33–

7.29 (м, 3H; аром.), 6 (с, 1H; H-4'), 5.38 (м, 1H; H-12), 3.77 (с, 2H; H-6'), 3.67 (с, 3H; COOMe), 2.93 (м, 1H; H-18), 2.38 (д, 1H; $J = 15$ Гц, H^a-1), 2.02-1.22 (м, 19H; CH₂ и 1H. H^b-1), 1.25, 1.19, 1.16, 0.96, 0.83 (все с, 3H каждая; H-23-H-27), 0.98 (д, 3H; H-29), 0.94 (д, 3H; H-30). ЯМР ¹³C (δ, м.д., 100 МГц, CDCl₃): 178.3 (C28), 155.6 (C3), 147.9 (C5'), 143.7 (C13), 131.3, 128.2, 127.8, 123.7 (аром.), 122.5

(C12), 113.9 (C2), 107.5 (C4'), 85.2 (C8'), 81.6 (C7'), 53.5 (C5), 51.6 (COOMe), 46.8 (C17), 46.2 (C9), 45.9 (C19), 41.8 (C18), 41.5 (C14), 39.4 (C8), 38.4 (C10), 38.1 (C1), 34.7 (C4), 33.9 (C22), 33.2 (C30), 32.4 (C7), 32.1 (C21), 30.7 (C20), 29.3 (C24), 27.8 (C15), 25.8 (C27), 23.7 (C16), 23.7 (C29), 23.4 (C11), 21.5 (C23), 19.6 (C6'), 19.5 (C6), 16.6 (C26), 15.6 (C25).

Литература

1. Lukevits E., Demicheva L. Biological activity of furan derivatives (review) // *Chem. Heterocycl. Compd.* 1993. – V.29, №3. – Pp.243-267.
2. Banerjee R., Hks K., Banerjee M. Medicinal significance of furan derivatives: A Review // *Int. J. Rev. Life Sci.* – 2012. – V.2, №1. – Pp.7-16.
3. Lee H.-K., Chan K.-F., Hui C.-W., Yim H.-K., Wu X.-W., Wong H.N.C. Use of furans in synthesis of bioactive compounds // *Pure Appl. Chem.* – 2005. – V.77, №1. – Pp.139-143.
4. Lipshutz B.H. Five-membered heteroaromatic rings as intermediates in organic synthesis // *Chem. Rev.* – 1986. – V.86, №5. – Pp.795-819.
5. Kirsch S.F. Syntheses of polysubstituted furans: recent developments // *Org. Biomol. Chem.* – 2006. – V.4, №11. – Pp.2076.
6. Brown R.C.D. Developments in Furan Syntheses // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2005. – V.44, №6. – Pp.850-852.
7. Patil N.T., Yamamoto Y. Metal-mediated synthesis of furans and pyrroles // *Arkivoc.* – 2007. – V.2007, №10. – Pp.121-141.
8. Belting V., Krause N. Gold-catalyzed cycloisomerization of alk-4-yn-1-ones // *Org. Biomol. Chem.* – 2009. – V.7, №6. – Pp.1221-1225.
9. Mascarenas J.L., Lopez F. Synthesis of Oxygenated Heterocyclic Compounds via Gold-Catalyzed Functionalization of π -Systems // *Topics in Heterocyclic Chemistry*. – 2016. – V.10, №June. – Pp.1-52.
10. Rudolph M., Hashmi A.S.K. Gold catalysis in total synthesis-an update // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – V.41, №6. – Pp.2448-2462.
11. Alcaide B., Almendros P., Alonso J.M. Gold-Catalyzed Cyclizations of Alkynol-Based Compounds: Synthesis of Natural Products and Derivatives // *Molecules*. – 2011. – V.16, №9. – Pp.7815-7843.
12. Gubaidullin R.R., Khalitova R.R., Nedopekina D.A., Spivak A.Y. Homo- and Cross Coupling of C-2 Propargyl Substituted Triterpenic Acids: Synthesis of Novel Symmetrical and Unsymmetrical Triterpene 1,3-Diynes // *ChemistrySelect*. – 2018. – V.3, №47. – Pp.13526-13529.
13. Gubaidullin R.R., Khalitova R.R., Galimshina Z.R., Spivak A.Y. Synthesis of novel [3,2-*b*] furan-fused pentacyclic triterpenoids via gold-catalyzed intramolecular heterocyclization of 2-alkynyl-3-oxotriterpene acids // *Tetrahedron*. – 2018. – V.74, №15. – Pp.1888-1899.
14. Spivak A.Y., Gubaidullin R.R., Galimshina Z.R., Nedopekina D.A., Odinkov V.N. Effective synthesis of novel C(2)-propargyl derivatives of betulinic and ursolic acids and their conjugation with β -*d*-glucopyranoside azides via click chemistry // *Tetrahedron*. – 2016. – V.72, №9. – Pp.1249-1256.

References

1. Lukevits E., Demicheva L. [Biological activity of furan derivatives (review)]. *Chem. Heterocycl. Compd.*, 1993, vol.29, no.3. pp.243-267.
2. Banerjee R., Hks K., Banerjee M. [Medicinal significance of furan derivatives: A Review]. *Int. J. Rev. Life Sci.*, 2012, vol.2, no.1, pp.7-16.
3. Lee H.-K., Chan K.-F., Hui C.-W., Yim H.-K., Wu X.-W., Wong H.N.C. [Use of furans in synthesis of bioactive compounds]. *Pure Appl. Chem.*, 2005, vol.77, no.1, pp.139-143.
4. Lipshutz B.H. [Five-membered heteroaromatic rings as intermediates in organic synthesis]. *Chem. Rev.*, 1986, vol.86, no.5, pp.795-819.
5. Kirsch S.F. [Syntheses of polysubstituted furans: recent developments]. *Org. Biomol. Chem.*, 2006, vol.4, no.11, pp.2076.
6. Brown R.C.D. [Developments in Furan Syntheses]. *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2005, vol.44, no.6, pp.850-852.
7. Patil N.T., Yamamoto Y. [Metal-mediated synthesis of furans and pyrroles]. *Arkivoc.*, 2007, vol.2007, no.10. pp.121-141.
8. Belting V., Krause N. [Gold-catalyzed cycloisomerization of alk-4-yn-1-ones]. *Org. Biomol. Chem.*, 2009, vol.7, no.6, pp.1221.
9. Mascarenas J.L., Lopez F. [Synthesis of Oxygenated Heterocyclic Compounds via Gold-Catalyzed Functionalization of π -Systems]. *Topics in Heterocyclic Chemistry*, 2016, vol.10, no. June, pp.1-52.
10. Rudolph M., Hashmi A.S.K. [Gold catalysis in total synthesis-an update]. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, vol.41, no.6, pp.2448-2462.
11. Alcaide B., Almendros P., Alonso J.M. [Gold-Catalyzed Cyclizations of Alkynol-Based Compounds: Synthesis of Natural Products and Derivatives]. *Molecules*, 2011, vol.16, no.9, pp.7815-7843.
12. Gubaidullin R.R., Khalitova R.R., Nedopekina D.A., Spivak A.Y. [Homo- and Cross Coupling of C-2 Propargyl Substituted Triterpenic Acids: Synthesis of Novel Symmetrical and Unsymmetrical Triterpene 1,3-Diynes]. *Chemistry Select.*, 2018, vol.3, no.47, pp.13526-13529.
13. Gubaidullin R.R., Khalitova R.R., Galimshina Z.R., Spivak A.Y. [Synthesis of novel [3,2-*b*] furan-fused pentacyclic triterpenoids via gold-catalyzed intramolecular heterocyclization of 2-alkynyl-3-oxotriterpene acids]. *Tetrahedron*, 2018, vol.74, no.15, pp.1888-1899.
14. Spivak A.Y., Gubaidullin R.R., Galimshina Z.R., Nedopekina D.A., Odinkov V.N. [Effective synthesis of novel C(2)-propargyl derivatives of betulinic and ursolic acids and their conjugation with β -*d*-glucopyranoside azides via click chemistry]. *Tetrahedron*, 2016, vol.72, no.9, pp.1249-1256.

Н. С. Пицын (студ.)¹, В. А. Мачтин (к.х.н., доц.)², А. М. Гробов (к.х.н., доц.)¹

ОСОБЕННОСТИ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ α -АКРИЛАТОВ

¹ Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
институт фундаментальной и прикладной химии

150000, г. Ярославль, ул. Советская, 14; e-mail: walker_79@mail.ru

² Ярославский государственный технический университет,
кафедра общей и физической химии

150023, г. Ярославль, Московский пр., 88; e-mail: macht-yar1@yandex.ru

N. S. Pitsyn¹, V. A. Machtin², A. M. Grobov¹

FEATURES OF LIQUID-PHASE OXIDATION OF α -ACRYLATES

¹ P.G. Demidov Yaroslavl' State University

14 Sovetskaya Str., 150003, Yaroslavl', Russia, ; e-mail: walker_79@mail.ru

² Yaroslavl State Technical University

88, Moskovskiy Prospekt Str., 150023, Yaroslavl, Russia; e-mail: macht-yar1@yandex.ru

Представлены кинетические закономерности и состав продуктов процесса окисления α -акрилатов: метилакрилата, метлметакрилата, метилэтакрилата, метилбутарилата, метилпропарилата и метилмиларилата, в хлорбензоле. Показано, что существенную роль при этом играет стадия отрыва атома водорода от СН-связи, что приводит к увеличению доли пероксильных радикалов участвующих в процессе рекомбинации. Данный результат, вероятнее всего, связан с тем обстоятельством, что радикалы вторичного строения гораздо активнее третичных в процессах взаимодействия. Это и приводит к отмененному падению способности к окислению исследуемых соединений, что отражается в уменьшении величины $k_2 \cdot k_3^{-0.5}$.

Ключевые слова: α -акрилаты; механизм процесса; радикально-цепное окисление.

Специфика окисления винильных соединений: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X}_1)\text{X}_2$, где $\text{X}_1 = -\text{H}$ или $-\text{CH}_3$; $\text{X}_2 = -\text{COOR}$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CN}$ и т. п., определяется содержанием в их молекулах наряду с π -связью фрагментов С–Н. Это обуславливает возможность продолжения цепей путем присоединения и/или путем отрыва^{1–3}. В общем случае для обеих групп возможна конкуренция этих маршрутов. Основные кинетические закономерности и детальные механизмы окисления $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{X}_1)\text{X}_2$, достаточно подробно рассмотрены в многочисленных монографиях и обзорах^{1–6}. Исключение

The kinetic regularities and composition of the products of the oxidation of α -acrylates: methyl acrylate, methyl methacrylate, methyl ethacrylate, methyl butarylate, methyl proparylate and methyl amylarylate in chlorobenzene are presented. It is shown that the stage of abstraction of a hydrogen atom from the CH bond plays a significant role in this case, which leads to an increase in the proportion of peroxy radicals involved in the recombination process. This result is most likely due to the fact that secondary structure radicals are much more active than tertiary ones in interaction processes. This leads to the noted decrease in the ability to oxidize the studied compounds, which is reflected in a decrease in the value of $k_2 \cdot k_3^{-0.5}$.

Key words: α -acrylates; process mechanism; radical chain oxidation.

составляют α -акрилаты, в которых кроме метильной группы имеются другие углеводородные фрагменты. В литературе удалось найти только одну публикацию⁷, в которой оценена возможность атаки по связи С–Н. Поскольку получение количественной информации в этом направлении актуально для установления детального механизма окисления непредельных соединений, в настоящей работе проведено кинетическое исследование конкуренции присоединения отрыва при окислении некоторых α -акрилатов.

Дата поступления 14.06.22

Методика эксперимента

Субстраты окисления (АО «ЭКОС-1», Россия): метилакрилат (МА), метлметакрилат (ММА), метилэтакрилат (МЭА), метилбутарилат (МБА), метилпропарилат (МПА) и метиламиларилат (МБА), растворитель – хлорбензол (ХБ, АО «ЭКОС-1»).

Кинетическую чистоту субстратов окисления и растворителей контролировали с помощью высокоэффективного жидкостного хроматографа CL-300 (PerkinElmer, USA) и газового хромато-масс-спектрометра Clarus 680T MS (PerkinElmer, USA). Концентрация основных компонентов $\geq 99.6\%$.

Инициатор АИБН (АО «ЭКОС-1», Россия) трижды перекристаллизовывали из этанола и сушили в вакууме.

Кинетику поглощения кислорода изучали при 323 К с помощью автоматизированного высокочувствительного капиллярного микровольмометра, конструкция ячейки которого позволяла вводить и отбирать пробы по ходу опыта ⁸.

Скорость иницирования (W_i) определяли методом ингибиторов по формуле:

$$W_i = 2[\text{InH}]_0 / \tau_{\text{ind}}^2,$$

где τ_{ind} – длительность индукционного периода;
InH – фенольный ингибитор С-1.

Концентрацию гидропероксидов определяли методом иодометрического титрования, а полипероксидов – электрохимически (потенциостат-гальваностат Р-45Х, Electrochemical Instruments, Россия).

Обработка кинетических данных проводилась по ⁹.

Результаты и их обсуждение

Кинетические закономерности процесса. Скорость иницированного окисления α -акрилатов (W), как и других винильных мономеров, зависит от $[\text{O}_2]$ в диапазоне (0.2–1.0) моль/л, прямо пропорциональна $[\text{M}]$ и $W_i^{0.5}$. Типичные зависимости приведены на рис. 1.

Перечисленные факты свидетельствуют о том, что процесс протекает по радикально-цепному механизму с квадратичным обрывом цепей (схема 1), для этой схемы справедливо уравнение

$$W = k_2 \cdot k_3^{-0.5} \cdot [\text{M}] \cdot W_i^{0.5},$$

в соответствии с которым рассчитаны значения $k_2 \cdot k_3^{-0.5}$ (табл. 1).

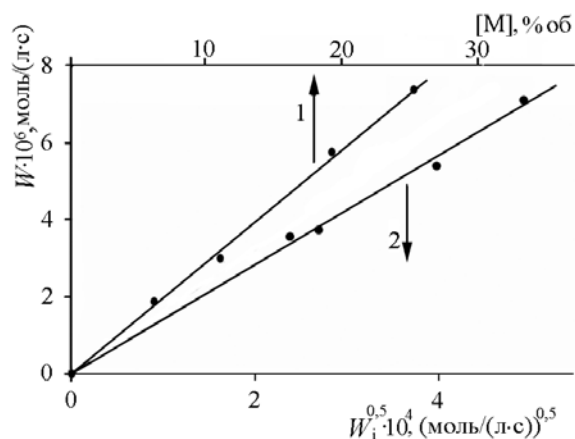


Рис. 1. Зависимость скорости окисления (W_0) МЭА от его концентрации при $W_i = 3.3 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с (1) и от $(W_i)^{1/2}$ (2) в ХБ, 323 К

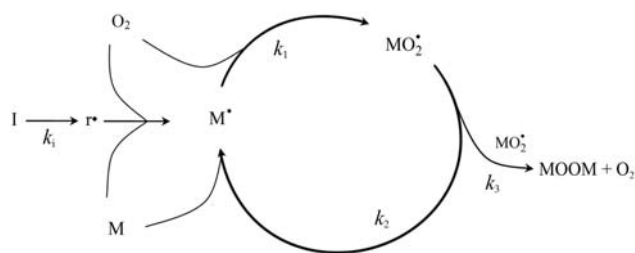


Схема 1

Таблица 1

Значения $k_2 \cdot k_3^{-0.5}$ для α -алкилакрилатов (323 К)

$10^3 \cdot k_2 \cdot k_3^{-0.5}$, [л·(моль/с)] ^{0.5}					
МА	ММА	МЭА	МПА	МБА	МБА
0.4 ¹	1.4 ¹	1.5±0.1	1.5±0.1	1.3±0.1	0.9±0.1

Анализ продуктов окисления. Поскольку для окисления МЭА, МПА, МБА и МБА можно предполагать атаку по связи С–Н с образованием гидропероксидов, проведен анализ продуктов окисления (табл. 1).

Таблица 2

Продукты окисления α -акрилатов (323 К, $W_i = 3.3 \cdot 10^{-8}$ моль/л·с; длительность опыта – 2 ч)

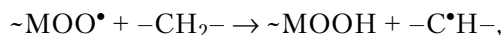
α -Акрилат (М)	$[\text{O}_2] \cdot 10^2$, моль/л	$[\sim\text{MOOH}]^{**} \cdot 10^2$, моль/л	$[\sim\text{MOOM}]^{***} \cdot 10^3$, моль/л
МА	0.4	<0.01	3.4
ММА	2.5	<0.01	2.4
МЭА	2.6	0.07	2.5
МБА	2.4	0.07	2.5
МПА	2.3	0.05	2.2
МБА	1.7	0.09	1.8

*поглощение кислорода;

**иодометрия;

***потенциометрия

Как видно из табл. 2, при окислении МЭА, МПА, МБА и МАА, кроме ожидаемого $\sim[\text{MOOM}]^-$, образовалось ощутимое количество $[\sim\text{MOOH}]$, причем с увеличением длины углеводородного фрагмента количество гидропероксида растет. Приходится констатировать, что в процессе окисления заметная роль принадлежит реакции:



с последующим образованием пероксирадикала $-\text{C}(\text{OO}^\bullet)\text{H}$.

Очевидно, что доля этих радикалов в реакции продолжений цепей невелика, а вот в процес-

сах рекомбинации (и кросс-рекомбинации) может быть ощутима. Действительно, при переходе от МЭ к МАА заметно уменьшается величина $k_2 \cdot k_3^{-0.5}$ (табл. 1). Этот результат, вероятнее всего, связан с тем обстоятельством, что вторичные радикалы $-(\text{OO}^\bullet)\text{H}$ гораздо активнее третичных в процессах взаимодействия; значения k_3 для них различаются практически на порядок: 10^7 и 10^6 л(моль/с) соответственно¹. Это и приводит к отмеченному падению $k_2 \cdot k_3^{-0.5}$.

Авторы выражают благодарность профессору Е.М. Плиссу за плодотворную дискуссию.

Литература

1. Могилевич М.М., Плисс Е.М. Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
2. Denisov E. T., Afanas'ev I. B. Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology. – CRC Press, 2005. – 982 p.
3. Плисс Е.М., Злотский С.С., Сафиуллин Р.Л. Ингибированное окисление непредельных соединений. Кинетика, механизм, связь структуры с реакционной способностью. – LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, Saarbruchen, Germany, 2012. – 130 p.
4. NIST Standard Reference Database 17. NIST Chemical Kinetics Database. – Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.6.5. Data Version. Gaithersburg. 2012.
5. Плисс Е.М., Русаков А.И., Мендкович А.С., Сирик А.В. Эффекты сольватации в жидкофазных реакциях нейтральных и отрицательно заряженных парамагнитных частиц. – М.: Мир, 2012. – 251 с.
6. Рубайло В. Л., Маслов С. А. Жидкофазное окисление непредельных соединений. – М.: Наука, 1989. – 222 с.
7. Ясинский О.А., Гробов А.М., Сирик А.В. Корреляционный анализ некоторых реакций радикального присоединения // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2001. – Т.44, №4. – С.135-136.
8. Loshadkin D., Pliss E., Roginsky V. Substituted p-hydroquinones as a chain-breaking antioxidant during the oxidation of styrene // International Journal of Chemical Kinetics. – 2002. – V.34, №3. – Pp.162-171.
9. Соколов А.В., Попов С.В., Плисс Е.М., Лошадкин Д.В. «Кинетика 2012» – программа для расчета кинетических параметров химических и биохимических процессов // Официальный бюллетень Федеральной службы по интеллектуальной собственности «Программы для ЭВМ. Базы данных. Топологии интегральных микросхем». – 2013. – №3.

References

1. Mogilevich M.M., Pliss Ye.M. *Okisleniye i okislitel'naya polimerizatsiya nepredel'nykh soyedineniy* [Oxidation and oxidative polymerization of unsaturated compounds]. Moscow, Khimiya Publ., 1990, 240 p.
2. Denisov E. T., Afanas'ev I. B. [Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology]. CRC Press, 2005, 982 p.
3. Pliss Ye.M., Zlotskiy S.S., Safiullin R.L. *Ingibirovannoye okisleniye nepredel'nykh soyedineniy. Kinetika, mekhanizm, svyaz' struktury s reaktivnost'yu* [Inhibited oxidation of unsaturated compounds. Kinetics, mechanism, relationship between structure and reactivity]. Germany, LAP LAMBERT, 2012, 130 p.
4. [NIST Standard Reference Database 17. NIST Chemical Kinetics Database]. Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.6.5. Data Version. Gaithersburg. 2012.
5. Pliss Ye.M., Rusakov A.I., Mendkovich A.S., Sirik A.V. *Effekty sol'vatatsii v zhidkofaznykh reaktsiyakh neytral'nykh i otritsatel'no zaryazhennykh paramagnitnykh chastits* [Solvation effects in liquid-phase reactions of neutral and negatively charged paramagnetic particles]. Moscow, Mir Publ., 2012, 251 p.
6. Rubaylo V. L., Maslov S. A. *Zhidkofaznoye okisleniye nepredel'nykh soyedineniy* [Liquid-phase oxidation of unsaturated compounds]. Moscow, Nauka Publ., 1989, 222 p.
7. Yasinskiy O.A., Grobov A.M., Sirik A.V. *Korrelyatsionnyi analiz nekotorykh reaktsiy radikal'nogo prisoedineniya* [Correlation analysis of some reactions of radical addition]. *ChemChemTech* [Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya], 2001, vol.44, no.4, pp.135-136.
8. Loshadkin D., Pliss E., Roginsky V. [Substituted p-hydroquinones as a chain-breaking antioxidant during the oxidation of styrene]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2002, vol.34, no.3, pp.162-171.
9. Sokolov A.V., Popov S.V., Pliss Ye.M., Loshadkin D.V. «Kinetika 2012» – programma dlya rascheta kineticheskikh parametrov khimicheskikh i biokhimicheskikh protsessov [«Kinetics 2012» – a program for calculating the kinetic parameters of chemical and biochemical processes]. *Ofitsial'nyi byulleten' Federal'noy sluzhby po intellektual'noy sobstvennosti «Programmy dlya EVM. Bazy dannykh. Topologii integral'nykh mikroskhem»* [Official Bulletin of the Federal Service for Intellectual Property «Computer Programs. Database. Topologies of integrated circuits»], 2013, no.3.

Н. А. Лихачева (к.х.н., доц.), В. В. Митрофанова (магистрант)

СОРБЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ГУМИНОВЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Уфимский государственный нефтяной технический университет, филиал в г. Салавате
Институт нефтепереработки и нефтехимии, кафедра химико-технологических процессов
453250, г. Салават, ул. Губкина, д. 22Б; e-mail: likhacheva_n@mail.ru

N. A. Likhacheva, V. V. Mitrofanova

SORPTION OF HEAVY METAL IONS BY HUMIC SUBSTANCES

Ufa State Petroleum Technological University
22B, Gubkin St., Salavat, 453265, Russia; e-mail: likhacheva_n@mail.ru

В обзоре рассмотрены особенности сорбции ионов тяжелых металлов гуминовыми веществами, полученными экстракционными методами из различных природных объектов. Описаны возможные механизмы процессов сорбции и комплексообразования гуминовых веществ. Приведена зависимость процесса сорбции и комплексообразования от различных факторов, таких как pH среды, природа иона металла, особенности функционального состава гуминовых веществ. Показаны возможности химической модификации нативных гуминовых веществ с целью увеличения их экопротекторной функции. Библиография обзора охватывает данные за последние 20 лет и содержит 43 ссылки.

Ключевые слова: гиматомелановые кислоты; гуминовые вещества; гуминовые кислоты; детоксицирующая способность; комплексообразующие свойства; связывающая способность; сорбционная активность; сорбция; тяжелые металлы; экопротекторная роль.

Гуминовые вещества (ГВ) представляют собой сложные гетерогенные смеси полидисперсных материалов, образующиеся в результате биохимических и химических реакций в процессе разложения и трансформации остатков растений и микроорганизмов¹. ГВ извлекают из различных природных образований, основными из которых являются морские, речные и болотные воды; почвы; торф и бурые угли. В качестве основного источника ГВ можно рассматривать бурые угли. В зависимости от месторождения содержание ГВ может составлять до 85%². В связи с тем, что структура углей представляет собой сложную совокупность различных по диаметру пор, образующихся в процессе углефикации, ископаемые

The review examines the features of sorption of heavy metal ions by humic substances obtained by extraction methods from various natural objects. Possible mechanisms of the processes of sorption and complexation of humic substances are described. The dependence of the sorption and complexation process on various factors, such as the pH of the medium, the nature of the metal ion, and the features of the functional composition of humic substances is given. The possibilities of chemical modification of native humic substances in order to increase their ecoprotective function are shown. The bibliography of the review covers data for the last 20 years and contains 43 references.

Key words: binding ability; complexing properties; detoxifying ability; ecoprotective role; heavy metals; humic acids; humic substances; hydatomelanic acids; sorption; sorption activity.

угли можно считать уникальным сырьем для получения адсорбентов³.

Большое количество разнообразных функциональных групп ГВ обуславливает их способность к связыванию ионов различных металлов (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} и др.)⁴⁻⁶. Наибольший интерес с точки зрения экологии вызывает взаимодействие ГВ с тяжелыми металлами (ТМ) – опаснейшим классом загрязняющих веществ. Уменьшение токсичности ТМ происходит в результате образования комплексов с макромолекулами ГВ. Заключение в такие комплексные соединения ТМ становятся низкотоксичными и малоподвижными.

Различают три основных типа взаимодействия ГВ с металлами в зависимости от характера образующейся связи:

Дата поступления 16.03.22

- соединения с ионной связью между анионом ГВ и катионом металла (гуматы и фульваты щелочных и щелочноземельных металлов);
- соединения с ковалентной связью (соединения ГВ с поливалентными катионами глинистых частиц (Al, Fe, Si));
- комплексные соединения с координационной связью (соединения ГВ с переходными металлами) ^{4, 7}.

Однако, установлено, что в большинстве соединений связь носит смешанный характер с преобладанием того или иного типа в зависимости от природы катиона ⁴.

В процессе комплексообразования ГВ с катионами ТМ выделяют три стадии:

- 1) образование растворимых гуматов металлов;
- 2) образование нерастворимых гуматов металлов;
- 3) вторичная сорбция ионов металлов на почвенных осадках.

Количество металлсвязывающих центров в ГВ разнится в зависимости от сорбируемого иона: Pb^{2+} – 18–20 %, Zn^{2+} – 20–24 %, Mn^{2+} – 16–19 %. Вторичная сорбция протекает в равной степени вне зависимости от природы иона металла (60%) ⁸.

Установлено ^{9, 10}, что протекание реакций комплексообразования возможно благодаря наличию в структуре гуминовых кислот и гиматомелановых кислот (ГМК) функциональных групп кислотного характера (карбоксильные группы, фенольные гидроксилы). Большую сорбционную способность ГМК по сравнению с ГК объясняют повышенным содержанием кислородсодержащих функциональных групп в структуре ГМК. ГМК хорошо сорбируют катионы Pb^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} и слабо – катионы Zn^{2+} и Cu^{2+} , на поверхности ГК сорбция этих же металлов происходит в меньшей степени. Причем, насыщение кислот происходит уже в первые пятнадцать минут протекания реакции. Степень связи катионов металлов с ГМК соответствует ряду: $Pb^{2+} > Co^{2+} > Fe^{3+} > Mn^{2+} > Cr^{3+} > Zn^{2+} > Cu^{2+}$.

Анализ зависимости сорбционной способности ГК верхового торфа Архангельской области от функционального состава представлен в работе ¹¹. Рассчитана предельная сорбционная способность ГК по отношению к ионам Cd^{2+} и Pb^{2+} с помощью уравнений изотерм Фрейндлиха ($G_{\infty}(Pb^{2+}) = 89.29$ г/г, $G_{\infty}(Cd^{2+}) = 20.58$ г/г), Ленгмюра ($\beta(Pb^{2+}) = 4.99$ мг/г, $\beta(Cd^{2+}) = 3.59$ мг/г) и теории БЭТ ($A_m(Pb^{2+}) = 54.35$ мг/г, $A_m(Cd^{2+}) = 23.36$ мг/г).

В связи со сложностью качественной и количественной интерпретации экспериментальных данных, полученных в результате исследования комплексов ГВ с ТМ, в настоящее время не существует единого мнения о природе комплексообразующих центров ГВ.

Наряду с комплексообразованием, детоксицирующее действие ГВ по отношению к ТМ обусловлено и сорбцией ионов металлов на твердых ГВ ¹². Исследования ¹³ показали, что при одинаковых прочих условиях растения поглощают больше ТМ из минеральных почв, чем из почв, богатых органическим веществом. ГВ оказывают влияние на токсичность ТМ в почвенном растворе, переводя их в низкотоксичную закомплексованную форму. Согласно данным ^{12, 14} около 90% меди и 70% кадмия дезактивируются в присутствии природных концентраций ГВ. При этом основной вклад в детоксицирующую способность ГВ вносят фульвокислоты (ФК), обладающие большим количеством функциональных групп.

В работе ¹⁵ отмечено, что сорбируемость катионов ТМ гуминовыми веществами находится в обратной зависимости от произведений растворимости соответствующих гидроксидов. На основании этого катионы металлов по их способности сорбироваться на ГВ можно расположить в ряд: $Fe^{3+} > Al^{3+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+}$.

Часто дезактивацию ТМ проводят, используя водорастворимые соли ГК. В работе ¹⁶ показано, что при взаимодействии Fe^{3+} с гуматами аммония достигается высокая (до 99%), степень очистки воды, тогда, как Cu^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} связываются с гуматами слабее (до 80%).

Существенное влияние на способность ГВ связывать ТМ оказывает pH среды ^{17–19}. Изменение кислотности среды приводит к конформационным изменениям макромолекул ГВ, что влечет за собой, вследствие образования внутримолекулярных водородных связей, инактивацию функциональных групп, ответственных за образование связей с ионами ТМ ¹⁷. В работе ²⁰ показано, что максимальное связывание катионов металлов ГВ черноольхового низинного торфа наблюдается при pH 4–7, сфагнового переходного торфа – 3.5–4. Связывание ГВ с Pb^{2+} происходит в фазе осадка из-за выпадения в осадок нерастворимых гуматов свинца, а с ионами Zn^{2+} – преимущественно в фазе раствора с образованием растворимых гуматов. Дополнительное депротонирование фенольных групп, входящих в состав гиматомелановых кислот (ГМК), с ростом pH увеличивает их связывающую способность в фазе раствора по отношению к ионам Zn^{2+} .

Авторы ²¹ исследовали сорбционную способность гуматов, изготовленных ОАО «Аграрные Технологии», по отношению к ионам меди при различных внешних условиях. В результате были определены параметры, при которых достигается наибольшая степень извлечения ионов меди (время сорбции – 1 ч, концентрация гуматов натрия – 1.4 г/л, pH = 6, степень извлечения ионов меди –

64.5%). Также установлено, что температура и время сорбции при заданной температуре не влияют на степень извлечения Cu^{2+} .

ГВ, выделенные из черноольхового низинного торфа, на формах монтмориллонита увеличивают адсорбцию твердыми частицами катионов металлов. При этом поглощение катионов металлов (Pb^{2+} , Zn^{2+}) возрастает с ростом pH. В присутствии катионов металлов сорбция ГВ на форме монтмориллонита увеличивается на 6–9 % и на 27–33 % на Al-интеркалированной форме монтмориллонита. Сорбционная способность ГВ в системе, содержащей катионы Zn^{2+} , незначительно выше, чем в системе, содержащей катионы Pb^{2+} , предположительно, из-за образования хелатных комплексов гуминовых веществ с катионами Zn^{2+} ²².

Способность связывать ТМ определяется также источником получения ГВ. Препараты большинства ГК имеют равную степень сформированности ароматической и алифатической частей и высокую степень окисленности. Максимальные степени бензоидности характерны для ГК и ГМК лигнина и ФК естественной почвы. Городские почвы, имея достаточно низкую степень окисленности ГК и очень высокую – ФК, обладают низкой протекторной функцией по отношению к ТМ. Лигнин и торф, напротив, содержат в своем составе ГК с высоким показателем бензоидности, степенью окисленности и развитой периферической частью, что указывает на возможность выполнения данными соединениями барьерной функции в отношении ТМ ²³.

Авторы работы ²⁴ выделяли ГВ из бурых углей Бельковской, Львовской и Подмосковной шахт и изучали их сорбционную способность по отношению к Cu^{2+} . Эффективная константа скорости сорбции варьировала в пределах от $5.1 \cdot 10^{-3}$ до $8.7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Максимальное значение характерно для ГВ, выделенных из бурых углей Подмосковной шахты, отличающихся большим содержанием карбоксильных, фенольных и хиноидных групп.

Ряд работ ^{25–27} посвящен изучению сорбции ионов тяжелых металлов на ГВ черноольховского низинного и сфагнового переходного торфа. Установлено, что низкомолекулярные фракции ГВ лучше сорбируют ионы Pb^{2+} , что может быть связано с большим числом доступных для связывания сорбционных центров ²⁵. Константы скорости сорбции Zn^{2+} имеют схожие значения, а предельная сорбция при концентрации 1.0 мг/л не наблюдается ²⁶. Также предложена математическая модель, описывающая процесс сорбции Pb^{2+} ²⁷. Использование предложенной модели позволит быстро рассчитать необходимое количество ГВ для сорбции Pb^{2+} в загрязненной среде.

Наряду с изучением сорбционной активности ГВ, внимание исследователей привлекает рассмотрение детоксицирующей способности гуминовых препаратов. Анализ влияния ГВ торфа на устойчивость растений пшеницы к высоким концентрациям Pb^{2+} и Cd^{2+} показал, что при внесении ГВ происходит снижение токсического воздействия ТМ на растения в 1.4–1.5 раза. Полученный эффект объясняют образованием нетоксичных комплексов и снижения доступности ионов ТМ для растений ²⁸. Аналогичные данные получены при изучении влияния гумата натрия бурого угля Карагандинского угольного бассейна, на урожайность и качество зерна риса ²⁹.

В работе ³⁰ исследовалось влияние гуматов, полученных из торфа, на устойчивость растений яровой пшеницы к высоким концентрациям ионов кадмия. В результате исследования установлено, что снижение накопления Cd^{2+} в растениях пшеницы ограничивается высокими концентрациями кадмия в среде. При концентрации CdSO_4 , равной 25 мкмоль/л, гумат снизил содержание Cd в побегах в 1.5 раза, в корнях – в 2 раза. При концентрации CdSO_4 , равной 50 мкмоль/л, гумат увеличил накопление пшеницей токсичного иона Cd, особенно в корнях, в 2.5 раза.

С целью усиления экопротекторных свойств ГВ подвергают химической модификации ^{31, 32}. Авторами ³³ представлены данные по получению и использованию модифицированных ГК – криоструктурированных, гиматомелановых, формилированных, оксигуминовых, азотпроизводных, фульвокислот в качестве детоксицирующих агентов по отношению к Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} в вегетационных экспериментах с *Latuca sativa* L. Использование гуминовых препаратов в тестах с металлами показало достоверное снижение токсического воздействия ТМ, так, в присутствии отдельных образцов ГК в концентрации 50 мг/л выход сухой биомассы салата, который под воздействием Cd^{2+} снижался до 44.4% от контроля, повышается от 71 до 82 %. Смягчающий эффект ГК четко проявляется также в опытах с Pb^{2+} , Cu^{2+} . Однако полной детоксикации достичь не удастся, так как связывание ионов металлов с ГК является обратимым, и в системе всегда имеется токсикант в свободной форме, что предотвращает возможность полной детоксикации. Установлена степень десорбции ионов ТМ, связанных с ГВ ³⁴. Ступенчатая десорбция ионов металлов позволяет регенерировать ГВ на 33–80 %. На первом этапе десорбции ионы металлов экстрагировали раствором хлорида калия, при этом из ГВ десорбируются катионообменные формы ТМ (солевая вытяжка), содержание которых составило 4–12 %. Доля подвижных форм

ионов металлов в составе ГВ составила 2–7 %. Наиболее высокий процент (22–44 %) десорбции ионов металлов наблюдалась на 4 этапе (окислительный этап), при котором происходит деструкция фрагментов ГВ и разрушение их комплексов с ионами металлов. Наиболее устойчивы комплексы ГВ с ионами свинца, что, возможно, связано с механизмом связывания ионов свинца с металлсвязывающими центрами гуминовых веществ

Для повышения механической прочности, кислото-, водостойкости и сорбционной емкости гуматсодержащие материалы подвергают обработке различными реагентами; силикатом натрия, желирующими полимерами (желатином, поливиниловым спиртом и др.)³⁵. Исследованы кислотные и сорбционные свойства полимерных комплексов гумата натрия и его амино- и нитропроизводных с казеинатом натрия, полиакриламидом, мочевино- и триазиноформальдегидными смолами по отношению к ионам меди, никеля и свинца³⁶. Полимерные комплексы экстракционных гуминовых соединений приобретают в сравнении с исходными компонентами нерастворимость в воде, стойкость к щелочным и кислотным растворам, способность к водопоглощению и удерживанию воды в массе, огнестойкость, более высокие сорбционные свойства по отношению к ионам переходных металлов (от 70 до 95 %)^{37, 38}.

В работе³⁹ ГК, полученные экстракцией из бурого угля Шубаркульского месторождения, были модифицированы этилендиамином. Экспериментально доказано, что данное химическое воздействие позволяет увеличить степень сорбции катионов кобальта (II) и никеля (II). Полученные результаты авторы исследования объясняют комплексообразованием за счет донорно-акцепторного взаимодействия атома кислорода гидроксильной и атома азота аминной групп.

Модификация ГК верхового торфа Архангельской области природным полимером хитозана увеличивает устойчивость комплекса ГК с ионами ТМ, а также повышает сорбционную способность (степень извлечения ионов Cd^{2+} ГК – 81.8%, модифицированными хитозаном ГК – 93.3%)⁴⁰.

С целью создания высокоэффективных сорбентов на основе ГК, полученных из углей Шубаркульского месторождения, в работе⁴¹ была прове-

дена окислительная модификация (пероксид водорода, азотная кислота, серная кислота), а также воздействие на ГК ультразвуковым и микроволновым излучениями. Показано, что сорбция ионов железа на всех изучаемых препаратах выше, чем ионов кобальта, никеля, меди и цинка, что может быть связано с насыщением сорбента и с меньшей устойчивостью комплексов этих металлов с ГК.

Данные по синтезу модифицированных ГВ, способных к сорбции плутония и нептуния, приведены в работе⁴². Авторы применяли 3-аминопропилтриметоксисилан для введения в структуру ГВ алкоксисильных групп, которые образуют на поверхности кремнийсодержащих соединений силоксановую связь Si–O–Si. На примере плутония установлено, что ГВ способны связывать актиниды.

Изучено поглощение Pb, Zn, Cu и Ni природными и окисленными персульфатом калия ГК, выделенными из низинного торфа. Адсорбция изученных ТМ удовлетворительно описывается уравнением Ленгмюра с величинами предельной адсорбции 318, 287, 225 и 137 ммоль/кг для свинца, меди, цинка и никеля соответственно. Окисление природных ГК персульфатом калия приводило к возрастанию количества карбоксильных групп, а также увеличению содержания кетонных и хиноидных фрагментов в их составе. Окисленные ГК поглощали большее количество ТМ по сравнению с исходными природными веществами⁴³.

Таким образом, ГВ представляют собой обширный и реакционноспособный класс природных соединений, входящих в состав органического вещества почв, природных вод и твердых горючих ископаемых. Наличие в молекулах ГВ широкого спектра функциональных групп, таких как карбоксильные, гидроксильные и др. в сочетании с присутствием ароматических фрагментов обуславливает их способность вступать во взаимодействия с различными типами экотоксикантов, такими как металлы, радионуклиды и органические соединения, тем самым снижая их токсическое воздействие на живые организмы и экосистемы. В силу данных свойств ГВ играют важную роль в процессах миграции тяжелых металлов, радионуклидов и органических экотоксикантов, контролируя их геохимические потоки в окружающей среде.

Литература

1. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 325 с.
2. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование. – СПб.: Изд-во СПбГУ, 2004. – 248 с.
3. Фазылов С.Д., Сатпаева Ж.Б., Нуркенов О.А., Карипова Г.Ж., Мулдахметов М.З., Животова Т.С.,

References

1. Orlov D.S. *Gumusovye kisloty pochv i obshchaya teoriya gumifikatsii* [Humic acids of soils and the general theory of humification]. Moscow, MGU Publ., 1990, 325 p.
2. Popov A.I. *Guminovye veshchestva: svoystva, stroenie, obrazovanie* [Humic substances: properties, structure, formation]. Saint-Petersburg, St.Petersburg university Publ., 2004. 248 p.

- Мукашев А.Б. Новые перспективы нетопливного использования химического потенциала бурых и некондиционных углей // Научное обозрение. Технические науки. – 2016. – №4. – С.101-106.
4. Орлов Д.С. Химия почв. – М.: Изд-во МГУ, 1992. – 259 с.
5. Варшал Г.М., Кошечева И.Я. О механизме сорбции ртути (II) гуминовыми кислотами // Почвоведение. – 1998. – №9. – С.1071-1078.
6. Варшал Г.М., Велюханова Т.К. Геохимическая роль гумусовых кислот в миграции элементов. Гуминовые вещества в биосфере. – М.: Наука, 1993. – 234 с.
7. Kinniburgh D.G., Riemsdijk W.H., Koopal L.K. Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 1999. – V.151. – Pp.147-166.
8. Леонтьева М.М., Богатырев Ю.В., Дмитриева Е.Д., Сюндюкова К.В. Сорбционная способность гуминовых веществ торфов Тульской области по отношению к ионам цинка // Известия ТулГУ. естественные науки. – 2017. – №1. – С.49-57.
9. Грачева Ю.Ю., Лебедев К.С., Платонов В.В. Сорбционная способность гуминовых веществ, выделенных из бурого угля разреза «Львовский» Подмосковского бассейна // Известия ТулГУ. Естественные науки. – 2014. – №1. – С.229-235.
10. Лиштван И.И., Капустский Ф.Н., Янута Ю.Г., Абрамец А.М., Монич Г.С., Стригуцкий В.П., Глухова Н.С., Алейникова В.Н. Взаимодействие гуминовых кислот с ионами металлов и структура металлгуминовых комплексов // Вестник БГУ. Серия 2: Химия. Биология. География. – 2012. – №2. – С.12-16.
11. Кузнецова И.А., Боголицын К.Г., Ларионов Н.С., Бойцова Т.А., Паламарчук И.А., Аксенов А.С. Исследование сорбционных свойств гуминовых кислот по отношению к Cd(II) и Pb(II) // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2012. – №1. – С.146-150.
12. Tonelli D., Ciavatta C. Extraction of humic acids from a natural matrix by alkalinepyrophosphate. Evaluation of the molecular weight of fractions obtained by ultrafiltration // Fresenius J. Anal. Chem. – 1997. – V.359. – Pp.555-561.
13. Cheng-Fang Lin, Tze-Yao Lin. Effects of humic substance characteristics on UF performance // Wat. Res. – 2000. – V.34. – Pp.1097-1102.
14. Benedetti M.F., Riemsdijk W.H., Koopal L.K. Metal ion binding by natural organic matter: From the model to the field // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1996. – V.60, №14. – Pp.2503-2513.
15. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв. – М.: Изд-во МГУ, 1974. – 287с.
16. Будаева А.Д., Золтоев Е.В., Бодоев Н.В., Бальбурова Т.А. Сорбция ионов тяжелых металлов гуматами аммония, натрия и калия // Фундаментальные исследования. – 2005. – №9. – С.112-113.
17. Орлов Д.С., Демин В.В., Заварзина А.Г. Взаимодействие гуминовых кислот с тяжелыми металлами // Доклады Академии наук. – 1998. – Т.362, №3. – С.402-403.
18. Ященко Н.Ю., Перминова И.В., Петросян В.С., Филиппова Е.М., Фадеев В.В. Взаимодействие гумусовых кислот с полиядерными ароматическими углеводородами: влияние pH и ионной силы // Вестник
3. Fazylov S.D., Satpaeva Zh.B., Nurkenov O.A., Karipova G.Zh., Muldahmetov M.Z., Zhivotova T.S., Mukashev A.B. *Novye perspektivy netoplnogo ispol'zovaniya khimicheskogo potentsiala burykh i nekonditsionnykh ugley* [New prospects for the non-fuel use of the chemical potential of brown and substandard coals]. *Nauchnoye obozreniye. Tekhnicheskiye nauki* [Scientific review. Technical science], 2016, no.4, pp.101-106.
4. Orlov D.S. *Khimiya pochv* [Soil chemistry]. Moscow, MSU Publ., 1992, 259p.
5. Varshal G.M., Koshcheva I.Ya. *O mekhanizme sorbtitsii rtuti (II) guminovymi kislotami* [About the mechanism of mercury (II) sorption by humic acid]. *Pochvovedenie* [soil science], 1998, no.9, pp.1071-1078.
6. Varshal G.M., Velyukhanova T.K. *Geokhimicheskaya rol' gumusovykh kislot v migratsii elementov. Guminovye veshchestva v biosfere* [Geochemical role of humic acids in the migration of elements. Humic substances in the biosphere]. Moscow, Nauka Publ., 1993, 234p.
7. Kinniburgh D.G., Riemsdijk W.H., Koopal L.K. [Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, vol.151, pp.147-166.
8. Leont'eva M.M., Bogatyrev Yu.V., Dmitrieva E.D., Syundyukova K.V. *Sorbtionnaya sposobnost' guminovykh veshchestv torfov Tul'skoy oblasti po otnosheniyu k ionam tsinka* [Sorpton capacity of humic substances of peat of the Tula region in relation to zinc ions]. *Izvestiya TulGU. Estestvennye nauki* [News of TulGU. Natural Sciences], 2017, no.1, pp.49-57.
9. Gracheva Yu.Yu., Lebedev K.S., Platonov V.V. *Sorbtionnaya sposobnost' guminovykh veshchestv, vydelennykh iz burogo uglya razreza «L'vovskiy» Podmoskovnogo basseyna* [Sorpton capacity of humic substances isolated from brown coal of the Lviv section of the Moscow basin]. *Izvestiya TulGU. Estestvennye nauki* [News of TulGU. Natural Sciences], 2014, no.1, pp.229-235.
10. Lishtvan I.I., Kaputskiy F.N., Yanuta Yu.G., Abramets A.M., Monich G.S., Strigutskiy V.P., Gluhova N.S., Aleynikova V.N. *Vzaimodeystvie guminovykh kislot s ionami metallov i struktura metallguminovykh kompleksov* [Interaction of humic acids with metal ions and structure of metal-humic complexes]. *Vestnik BGU. Seriya 2: Khimiya. Biologiya. Geografiya* [Bulletin of BSU. Series 2: Chemistry. Biology. Geography], 2012, no. 2, pp. 12-16.
11. Kuznetsova I.A., Bogolitsyn K.G., Larionov N.S., Boytsova T.A., Palamarчук I.A., Aksenov A.S. *Issledovanie sorbcionnykh svoystv guminovykh kislot po otnosheniyu k Cd(II) i Pb(II)* [Investigation of the sorption properties of humic acids with respect to Cd(II) and Pb(II)]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Lesnoy zhurnal* [News of higher educational institutions. Forest journal], 2012, no.1, pp.146-150.
12. Tonelli D., Ciavatta C. [Extraction of humic acids from a natural matrix by alkalinepyrophosphate. Evaluation of the molecular weight of fractions obtained by ultrafiltration]. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1997, vol.359, pp.555-561.
13. Cheng-Fang Lin, Tze-Yao Lin. [Effects of humic substance characteristics on UF performance]. *Wat. Res.*, 2000, vol.34, pp.1097-1102.
14. Benedetti M.F., Riemsdijk W.H., Koopal L.K. [Metal ion binding by natural organic matter: From the model to the field]. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1996, vol.60, no.14, pp.2503-2513.

- Московского университета. Серия 2: Химия. – 1999. – Т.40, №3. – С.188-193.
19. De Paolis F., Kukkonen J. Binding of organic pollutants to humic and fulvic acids: influence of pH and the structure of humic material // *Chemosphere*. – 1997. – V.34, №8. – Pp.1693-1704.
 20. Дмитриева Е.Д., Сюндюкова К.В., Леонтьева М.М., Глебов Н.Н. Влияние pH среды на связывание ионов тяжелых металлов гуминовыми веществами и гиматомелановыми кислотами торфов // Ученые записки Казанского университета. Серия естественные науки. – 2017. – Т.159, №4. – С.575-588.
 21. Мясоедова Т.Н., Мирошниченко Ю.С., Копылова Н.Ф. О сорбционной способности гуматов по отношению к ионам меди // Технологии техносферной безопасности. – 2015. – №1. – С.1-7.
 22. Дмитриева Е.Д., Леонтьева М.М. Сорбция гуминовых веществ черноольхового низинного торфа на монтмориллонит содержащих глины в присутствии ионов тяжелых металлов // Известия ТулГУ. Естественные науки. – 2018. – №3. – С.51-62.
 23. Корельская Т.А., Румянцева Т.И. Строение гумусовых кислот как функция выполнения ими экопротекторной роли в отношении тяжелых металлов // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. – 2014. – №7. – С.139-150.
 24. Рогова Т.В., Сюндюкова К.В., Переломов Л.В., Камаева О.А., Шишкова А.Ю., Блохин И.В. Физико-химические характеристики и сорбционные свойства гуминовых веществ бурых углей // Известия ТулГУ. Естественные науки. – 2013. – №2-1. – С.273-280.
 25. Дмитриева Е.Д., Горячева А.А., Переломов Л.В., Сюндюкова К.В., Леонтьева М.М. Сорбционная способность гуминовых веществ торфов различного происхождения Тульской области по отношению к ионам Pb(II) // Известия ТулГУ. Естественные науки. – 2015. – №4. – С.205-219.
 26. Богатырев Ю.В., Дмитриева Е.Д., Леонтьева М.М., Сюндюкова К.В. Сорбционная способность гуминовых веществ торфов Тульской области по отношению к ионам цинка // Известия ТулГУ. Естественные науки. – 2017. – №1. – С.49-57.
 27. Леонтьева М.М., Дмитриева Е.Д., Каримова В.Т., Осина К.В. Оптимизация расчетов процесса сорбции ионов Pb²⁺ гуминовыми веществами торфов Тульской области // Известия ТулГУ. Естественные науки. – 2018. – №1. – С.3-9.
 28. Кирдей Т.А. Фитопротекторная роль гумата при комплексном действии свинца и кадмия // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2016. – №3. – С.135-139.
 29. Джамантиков Х., елешев Р.Е., Умирзаков С.И. Органическое земледелие - основа устойчивой продуктивности орошаемых земель Казахстанского Приаралья // Почвоведение и агрохимия. – 2018. – №3. – С.20-30.
 30. Кирдей Т.А. Роль гумата в снижении фитотоксичности кадмия // *Фундаментальные исследования*. – 2014. – №12-9. – С.1921-1925.
 31. Лихачева Н.А., Митрофанова В.В., Шарипова Г.В. Окисление бороугольных гуминовых веществ // Баш. хим. ж. – 2021. – Т.28, №1. – С.12-15.
 32. Likhacheva N.A., Zakharova E.A. Detoxifying
 15. Orlov D.S. *Gumusovye kisloty pochv* [Humic acids of soils]. Moscow, MSU Publ., 1974, 287p.
 16. Budaeva A.D., Zoltoev E.V., Bodoev N.V., Bal'burova T.A. *Sorbtsiya ionov tyazhelykh metallov gumatami ammoniya, natriya i kaliya* [Sorption of heavy metal ions with ammonium, sodium and potassium humates]. *Fundamental'nye issledovaniya* [Basic Research], 2005, no.9, pp.112-113.
 17. Orlov D.S., Demin V.V., Zavarzina A.G. *Vzaimodeystvie guminovykh kislot s tyazhelymi metallami* [Interaction of humic acids with heavy metals]. *Doklady Akademii nauk* [Reports of the Academy of Sciences], 1998, no.3, pp.402-403.
 18. Yashhenko N.Yu., Perminova I.V., Petrosyan V.S., Filippova E.M., Fadeev V.V. *Vzaimodeystvie gumusovykh kislot s poliyadernymi aromaticeskimi uglevodородami: vliyanie pH i ionnoy sily* [Interaction of humic acids with polynuclear aromatic hydrocarbons: influence of pH and ionic strength]. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2: Khimiya* [Moscow University Chemistry Bulletin], 1999, vol.40, no.3, pp.188-193.
 19. De Paolis F., Kukkonen J. [Binding of organic pollutants to humic and fulvic acids: influence of pH and the structure of humic material]. *Chemosphere*, 1997, vol.34, no.8, pp.1693-1704.
 20. Dmitrieva E.D., Sjundjukova K.V., Leont'eva M.M., Glebov N.N. *Vliyanie pH sredy na svyazывание ionov tyazhelykh metallov guminovymi veshchestvami i gimatomelanovymi kislotami torfov* [The effect of the pH of the medium on the binding of heavy metal ions by humic substances and himatomelanic acids of peat]. *Uchenye zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya estestvennye nauki* [Scientific notes of Kazan University. Natural Science Series], 2017, vol.159, no.4, pp.575-588.
 21. Myasoedova T.N., Miroshnichenko Yu.S., Kopylova N.F. *O sorbtsionnoy sposobnosti gumatov po otnosheniyu k ionam medi* [On the sorption capacity of humates in relation to copper ions]. *Tekhnologii tekhnosfernoy bezopasnosti* [Technologies of technosphere safety], 2015, no.1, pp.1-7.
 22. Dmitrieva E.D., Leont'eva M.M. *Sorbtsiya guminovykh veshhestv chernool'hovogo nizinnogo torfa na montmorillonit soderzhashchikh glinakh v prisutstviy ionov tyazhelykh metallov* [Sorption of humic substances of black alder lowland peat on montmorillonite-containing clays in the presence of heavy metal ions]. *Izvestiya TulGU. Estestvennye nauki* [News of TulGU. Natural Sciences], 2018, no.3, pp.51-62.
 23. Korel'skaya T.A., Rumyantseva T.I. *Stroenie gumusovykh kislot kak funktsiya vypolneniya imi ekoprotekturnoy roli v otnoshenii tyazhelykh metallov* [The structure of humic acids as a function of their ecoprotective role in relation to heavy metals]. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2014, no.7, pp.139-150.
 24. Rogova T.V., Syundyukova K.V., Perelomov L.V., Kamaeva O.A., Shishkova A.Yu., Blohin I.V. *Fiziko-khimicheskie kharakteristiki i sorbtsionnye svoystva guminovykh veshhestv burykh ugley* [Physico-chemical characteristics and sorption properties of humic substances of brown coals]. *Izvestiya TulGU. Estestvennye nauki* [News of TulGU. Natural Sciences], 2013, no.2-1, pp.273-280.
 25. Dmitrieva E.D., Goryacheva A.A., Perelomov L.V., Syundyukova K.V., Leont'eva M.M. *Sorbtsionnaya*

capacity of oxidized humic substances in oil-contaminated soils // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2021. – Т.57, №3. – С.487-491.

33. Ли С.П., Худайбергенова Б.М., Пулатова З.М., Прохоренко В.А. Детоксирующие свойства гуминовых препаратов по отношению к Cd (II), Pb (II), Cu (II) // Теоретическая и прикладная экология. – 2016. – №1. – С.82-87.
34. Осина К.В., Дмитриева Е.Д., Жулев А.В. Ступенчатая десорбция ионов тяжелых металлов, сорбированных на гуминовых веществах торфов // Известия ТулГУ. Естественные науки. – 2018. – №4. – С.62-67.
35. Патент №2455062 РФ. Способ получения сорбента для сорбции тяжелых металлов / Дунин-Барковский Р.Л. // Б.И. – 2012. – №12.
36. Аккулова З.Г., Амирханова А.К., Жакина А.Х., Утегенова А.С. Новые гуминовые сорбенты для очистки минерализованных вод угольных шахт // Химический журнал Казахстана. – 2010. – №3. – С.254-258.
37. Амирханова А.К., Аккулова З.Г., Валитов Д.А. Крахмал-гуматные полимерные комплексы // Известия НТО «Кахак». – 2010. – №3(28). – С.15-19.
38. Валитов Д.А., Саликова Н.С., Жолболсынова А.С., Аккулова З.Г., Амирханова А.К. Структурирование и реологические свойства водных растворов казеината натрия, модифицированного гуматом натрия // Известия НАН РК. Сер. хим. – 2010. – №4. – С.6-9.
39. Dzhusipbekov U.Z., Nurgalieva G.O., Shakirova A.K., Bayakhmetova Z.K., Taubaeva A.S. Influence of different factors on the sorption of metals (Co²⁺ and Ni²⁺) by modified sodium humate // *Solid Fuel Chemistry*. – 2020. – V.54, №4. – Pp.232-238.
40. Кузнецова И.А., Боголицын К.Г., Бойцова Т.А., Паламарчук И.А., Ларионов Н.С., Бровко О.С. Сорбционные свойства и модификация торфяных гуминовых кислот // *Arctic Environmental Research*. – 2013. – №1. – С.37-41.
41. Жакина А.Х., Амирханова А.К., Василец Е.П., Рапиков А.Р. Изучение возможности применения ультразвукового и микроволнового облучения для получения сорбентов // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2016. – №1(170). – С.25-27.
42. Перминова И.В., Калмыков С.Н., Карпук Е.А. Получение алкоксисилильного производного гуминовых веществ для сорбции Np(V) и Pu (V) // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы*. – 2013. – №1(74). – С.148-158.
43. Переломов Л.В., Пинский Д.Л., Переломова И.В., Атрощенко Ю.М. Адсорбционная способность природного и окисленных гуминовых кислот низинного торфа по отношению к тяжелым металлам // *Агрохимия*. – 2019. – №12. – С.66-74.
26. Bogatyrev Yu.V., Dmitrieva E.D., Leont'eva M.M., Syundyukova K.V. *Sorbtsionnaya sposobnost' guminovykh veshchestv torfov Tul'skoy oblasti po otnosheniyu k ionam Pb(II)* [Sorption capacity of humic substances of peat of various origin of the Tula region in relation to Pb(II) ions]. *Izvestiya TulGU. Estestvennye nauki* [News of TulGU. Natural Sciences], 2015, no.4, pp.205-219.
27. Leont'eva M.M., Dmitrieva E.D., Karimova V.T., Osina K.V. *Optimizatsiya raschetov protsessa sorbtsii ionov Pb²⁺ guminovymi veshchestvami torfov Tul'skoy oblasti* [Optimization of calculations of the process of sorption of Pb²⁺ ions by humic substances of peat of the Tula region]. *Izvestiya TulGU. Estestvennye nauki* [News of TulGU. Natural Sciences], 2018, no.1, pp.3-9.
28. Kirdey T.A. *Fitoprotekornaya rol' gumata pri kompleksnom deystvii svintsa i kadmiya* [Phytoprotective role of humate in the complex action of lead and cadmium]. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya* [News of higher educational institutions. Applied Chemistry and Biotechnology], 2016, no.3, pp.135-139.
29. Dzhamentikov H., Eleshev R.E., Umirzakov S.I. *Organicheskoe zemledelie – osnova ustoychivoy produktivnosti oroshaemykh zemel' Kazhastanskogo Priaral'ya* [Organic farming is the basis of sustainable productivity of irrigated lands of the Kazakhstan Aral Sea region]. *Pochvovedenie i agrokhimiya* [Soil science and agrochemistry], 2018, no.3, pp.20-30.
30. Kirdey T.A. *Rol' gumata v snizhenii fitotoksichnosti kadmiya* [The role of humate in reducing the phytotoxicity of cadmium]. *Fundamental'nye issledovaniya* [Basic research], 2014, no.12-9, pp.1921-1925.
31. Lihacheva N.A., Mitrofanova V.V., Sharipova G.V. *Okslenie burougol'nykh guminovykh veshchestv* [Oxidation of brown-coal humic substances]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2021, vol.28, no.1, pp.12-15.
32. Likhacheva N.A., Zakharova E.A. [Detoxifying capacity of oxidized humic substances in oil-contaminated soils]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2021, vol.57, no.3, pp.487-491.
33. Li S.P., Khudaybergenova B.M., Pulatova Z.M., Prohorenko V.A. *Detoksitsiruyushhie svoystva guminovykh preparatov po otnosheniyu k Sd (II), Pb (II), Cu (II)* [Detoxifying properties of humic preparations in relation to Cd (II), Pb (II), Cu (II)]. *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya* [Theoretical and applied ecology], 2016, no.1, pp.82-87.
34. Osina K.V., Dmitrieva E.D., Zhulyov A.V. *Stupenchataya desorbtsiya ionov tyazhelykh metallov, sorbirovannykh na guminovykh veshchestvakh torfov* [Stepwise desorption of heavy metal ions sorbed on humic substances of peat]. *Izvestiya TulGU. Estestvennye nauki* [News of TulGU. Natural Sciences], 2018, no.4, pp.62-67.
35. Dunin-Barkovskiy R.L. *Sposob polucheniya sorbenta dlya sorbtsii tyazhelykh metallov* [Method of obtaining a sorbent for sorption of heavy metals]. Patent RF, no.2455062, 2012.
36. Akkulova Z.G., Amirkhanova A.K., Zhakina A.H., Utegenova A.S. *Novye guminovye sorbenty dlya*

ochistki mineralizovannykh vod ugol'nykh shakht [New humic sorbents for the treatment of mineralized waters of coal mines]. *Khimicheskii zhurnal Kazakhstana* [Chemical Journal of Kazakhstan], 2010, no.3, pp.254-258.

37. Amirkhanova A.K., Akulova Z.G., Valitov D.A. *Krakhmal-gumatnye polimernye komplekсы* [Starch-humate polymer complexes]. *Izvestiya NTO «Kakhak»*, 2010, no.3(28), pp.15-19.
38. Valitov D.A., Salikova N.S., Zholbolsynova A.S., Akkulova Z.G., Amirkhanova A.K. *Strukturirovanie i reologicheskie svoystva vodnykh rastvorov kazeinata natriya, modifitsirovannogo gumatom natriya* [Structuring and rheological properties of aqueous solutions of sodium caseinate modified with Sodium humate]. *Izvestiya NAN RK. Ser. khim.* [Proceedings of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Chemistry series], 2010, no.4, pp.6-9.
39. Dzhusipbekov U.Z., Nurgalieva G.O., Shakirova A.K., Bayakhmetova Z.K., Taubaeva A.S. [Influence of different factors on the sorption of metals (Co^{2+} and Ni^{2+}) by modified sodium humate]. *Solid Fuel Chemistry*, 2020, vol.54, no.4, pp.232-238.
40. Kuznetsova I.A., Bogolitsyn K.G., Boytsova T.A., Palamarchuk I.A., Larionov N.S., Brovko O.S. *Sorbtsionnye svoystva i modifikatsiya torfyanykh guminovykh kislot* [Sorption properties and modification of peat humic acids]. *Arctic Environmental Research*, 2013, no.1, pp.37-41.
41. Zhakina A.H., Amirkhanova A.K., Vasilets E.P., Rapikov A.R. *Izuchenie vozmozhnosti primeneniya ul'trazvukovogo i mikrovolnovogo oblucheniya dlya polucheniya sorbentov* [Study of the possibility of using ultrasonic and microwave irradiation to obtain sorbents]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Advances in chemistry and chemical technology], 2016, no.1(170), pp.25-27.
42. Perminova I.V., Kalmykov S.N., Karpyuk E.A. *Poluchenie alkoksisilil'nogo proizvodnogo guminovykh veshhestv dlya sorbtsii Np(V) i Pu (V)* [Preparation of an alkoxysilyl derivative of humic substances for the sorption of Np(V) and Pu(V)]. *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Seriya: Materialovedenie i novye materialy* [Questions of atomic science and technology. Series: Materials Science and New Materials], 2013, no.1(74), pp.148-158.
43. Perelomov L.V., Pinskiy D.L., Perelomova I.V., Atroshhenko Yu.M. *Adsorbtsionnaya sposobnost' prirodnykh i okislennykh guminovykh kislot nizinnogo torfa po otnosheniyu k tyazhelym metallam* [Adsorption capacity of natural and oxidized humic acids of lowland peat in relation to heavy metals]. *Agrokhiimiya* [Agrochemistry], 2019, no.12, pp.66-74.

А. Р. Чанышева (к.х.н., доц.), С. Т. Дибеева (магистрант),
В. В. Зорин (чл.-корр. АН РБ, д.х.н., проф., зав. каф.)

СТЕРЕОНАПРАВЛЕННАЯ БИОТРАНСФОРМАЦИЯ 1-(4-МЕТИЛТИОФЕНИЛ)ЭТАНОНА

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

A. R. Chanysheva, S. T. Dibaeva, V. V. Zorin

STEREODIRECTED BIOTRANSFORMATION OF 1-(4-METHYLTHIOPHENYL)ETHANONE

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

Предложен метод стереонаправленного синтеза (S)-(-)-1-(4-метилтиофенил)этанола на основе биовосстановления 1-(4-метилтиофенил)этанона, катализируемого клетками *P. crispum*. Найдены условия, при которых удается осуществлять стереонаправленную биотрансформацию 1-(4-метилтиофенил)этанола до (S)-(-)-1-(4-метилтиофенил)этанола, катализируемую клетками *P. crispum* в водной среде, с выходом 40% и энантиомерным избытком 96% *ee*. Биовосстановление исходного кетона в присутствии этанола (1%) позволяет увеличить энантиомерную чистоту (S)-(-)-1-(4-метилтиофенил)этанола до 98% *ee*, но выход целевого спирта при этом снижается до 27%. При трансформации 1-(4-метилтиофенил)этанона на глубоких степенях конверсии в присутствии 3% этанола в реакционной среде накапливается (R)-(+)-1-(4-метилтиофенил)этанол с выходом 45% (42% *ee*).

Ключевые слова: биовосстановление; биокатализатор; вторичные спирты; (S)-1-(4-метилтиофенил)этанол; стереонаправленная биотрансформация; ферменты; энантиоселективный биокатализ.

Оптически активные ароматические спирты используются для получения фармацевтических субстанций, агрохимикатов и др. (в частности, энантиомеры 1-(4-(метилтиофенил)этанола), применяются в органическом синтезе в качестве хиральных строительных блоков ¹.

В настоящее время одним из эффективных, удобных и экологически безопасных методов получения оптически активных спиртов является энантиоселективное восстановление прохиральных замещенных ароматических кетонов, катали-

A method for the stereodirected synthesis of (S)-(-)-1-(4-methylthiophenyl)ethanol based on the bioreduction of 1-(4-methylthiophenyl)ethanone catalyzed by *P. Crispum* cells has been proposed. We found conditions under which it is possible to carry out the stereodirected biotransformation of 1-(4-methylthiophenyl)ethanone to (S)-(-)-1-(4-methylthiophenyl)ethanol catalyzed by *P. crispum* cells in an aqueous medium, with a yield of 40% and enantiomeric excess of 96% of it. Bioreduction of the starting ketone in the presence of ethanol (1%) makes it possible to increase the enantiomeric purity of (S)-(-)-1-(4-methylthiophenyl)ethanol to 98% *ee*, but the yield of the target alcohol decreases to 27%. And the transformation of 1-(4-methylthiophenyl)ethanone in the presence of 3% ethanol, leads to (R)-(+)-1-(4-methylthiophenyl)ethanol with a yield of (45% (42% *ee*).

Key words: bioreduction; biocatalyst; enantioselective biocatalysis; enzymes; (S)-1-(4-methylthiophenyl)ethanol; secondary alcohols; stereodirected biotransformation.

зируемое изолированными ферментами, клетками растений ²⁻⁸, микроорганизмов и др. ^{9, 10}.

Среди процессов стереонаправленной биотрансформации важное место занимает энантиоселективное восстановление прохиральных карбонильных соединений до соответствующих энантиомерно чистых вторичных спиртов.

Нами исследована возможность стереонаправленного синтеза (S)-(-)-1-(4-метилтиофенил)этанола на основе биовосстановления 1-(4-метилтиофенил)этанона, катализируемого клетками *P. crispum*.

Дата поступления 17.08.22



Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C записаны на спектрометре Bruker AM-300 (300.13 МГц (^1H), 75.47 МГц (^{13}C)), в качестве внутреннего стандарта использовали для ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C – ТМС. Спектры ЯМР ^{13}C записаны в режиме полного подавления по протонам, в режиме JMOD.

Масс-спектральный анализ проводили на хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010S Shimadzu (электронная ионизация при 70 эВ) с использованием капиллярной колонки HP-1MS (30 м $\times$ 0.25 мм $\times$ 0.25 мкм), температура испарителя 280 °С, температура ионизационной камеры 200 °С. Анализ проводили в режиме программирования температуры от 100 до 280 °С со скоростью 20 °С/мин, газ-носитель – гелий (объем потока – 1.1 мл/мин).

Хроматографический анализ проводили на аппаратно-программном комплексе на базе газового хроматографа «Хроматэк-Кристалл-5000.2» с пламенно-ионизационным детектором. Использовали энантиоселективную колонку Astec CHIRALDEX TM B-PM (30 м $\times$ 0.25 мм $\times$ 0.12 мкм).

Поляриметрический анализ осуществляли на автоматическом поляриметре AA-55 Optical Activity Limited (стандартная длина волны 589 нм).

Получение (S)-(-)-1-(4-метилтиофенил)-этанола. 4-Метилтиоацетофенон (0.1 г) добавляли в суспензию клеток *P. crispum* (15 г) в 70 мл воды, реакционную смесь помещали в орбитальный шейкер (150 об/мин) и перемешивали при комнатной температуре. Пробы отбирались каждые 24 ч. По завершении реакции суспензию фильтровали, биомассу промывали водой. Фильтраты экстрагировали диэтиловым эфиром. Эфирные вытяжки сушили Na_2SO_4 и отгоняли на ротаторно-пленочном испарителе.

1-(4-Метилтиофенил)этанол. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.46 д (3H, CH_3), 2.02 с (1H, $\text{CH}-\text{OH}$), 2.47 с (3H, CH_3-S), 4.84 к (1H, $\text{CH}-\text{OH}$), 7.25 мк (4H, CH_{Ar}); Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 16.0 (CH_3-S), 25.1 (CH_3), 69.9 ($\text{CH}-\text{OH}$), 126.01 (2CH_{Ar}), 126.82 (2CH_{Ar}), 137.33 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{S}$), 142.87 (C_{Ar}). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 168 ($[\text{M}]^+$, 54.4), 153 (100), 150 (15.1), 125 (43.8), 110 (24.4), 109 (76.8), 91 (17.6), 77 (25.7), 45 (22.8), 43 (53.8).

Литература

1. Comasseto J.V., Omori A.T., Porto A.L.M., Andrade L.H. Preparation of chiral organochalcogeno- α -methylbenzyl alcohols via biocatalysis. The role of *Daucus carota* root // *Tetrahedron Letters*.– 2004.– V.45.– Pp.473-476.
2. Patil D. Biocatalysis using plant material: A green access to asymmetric reduction // *International Journal of ChemTech Research*.– 2015.– V.8, №8.– Pp.318-324.
3. Suga T., Hirata T., Lee Y.S. The enantioselective biotransformation of α -terpineol and its acetate with the cultured cells of *Nicotiana tabacum* // *Chem. Lett.*– 1982.– Pp.1595-1598.
4. Demmel G.I., Bordon D.L., Vazquez A.M., Rossi L.I., Aimar M.L. Optimisation, scope and advantages of the synthesis of chiral phenylethanols using whole seeds of *Bauhinia variegata* L. (*Fabaceae*) as a new and stereoselective bioreducer of carbonyl compounds // *Biocatalysis and Biotransformation*.– 2020.– Pp.1-15.
5. Chanysheva Aliya R., Zorin Vladimir V. Enantioselective bioreduction of heptan-2-one and octan-2-one catalyzed by *Daucus carota* cells // *Indian Journal of Chemistry*.– 2020.– V.59B.– Pp.1381-1383.
6. Чанышева А.Р., Юсупова Ю.К., Привалов Н.В., Зорин В.В. Оптимизация кеторедуктазной активности ферментов *Petroselinum crispum* для синтеза (S)-1-(4-метоксифенил)этанола // *Баш. хим. ж.*– 2020.– Т.27, №1.– С.32-35.
7. Чанышева А.Р., Шейко Е.А., Зорин В.В. Стереоселективное биовосстановление гексан-2-она в (2S)-(+)-гексан-2-ол // *Экологическая химия*.– 2018.– Т.27, №4.– С.229-232.

References

1. Comasseto J.V., Omori A.T., Porto A.L.M., Andrade L.H. [Preparation of chiral organochalcogeno- α -methylbenzyl alcohols via biocatalysis. The role of *Daucus carota* root]. *Tetrahedron Letters*, 2004, vol. 45, pp.473-476.
2. Patil D. [Biocatalysis using plant material: A green access to asymmetric reduction]. *International Journal of ChemTech Research*, 2015, vol.8, no.8, pp.318-324.
3. Suga T., Hirata T., Lee Y.S. [The enantioselective biotransformation of α -terpineol and its acetate with the cultured cells of *Nicotiana tabacum*]. *Chem. Lett.*, 1982, pp.1595-1598.
4. Demmel G.I., Bordon D.L., Vazquez A.M., Rossi L.I., Aimar M.L. [Optimisation, scope and advantages of the synthesis of chiral phenylethanols using whole seeds of *Bauhinia variegata* L. (*Fabaceae*) as a new and stereoselective bioreducer of carbonyl compounds]. *Biocatalysis and Biotransformation*, 2020, pp.1-15.
5. Chanysheva Aliya R., Zorin Vladimir V. [Enantioselective bioreduction of heptan-2-one and octan-2-one catalyzed by *Daucus carota* cells]. *Indian Journal of Chemistry*, 2020, vol. 59B, pp.1381-1383.
6. Chanysheva A.R., Yusupova Yu.K., Privalov N.V., Zorin V.V. *Optimizatsiya ketoreduktaznoy aktivnosti fermentov Petroselinum crispum dlya sinteza (S)-1-(4-metoksi-fenil)etanol* [Optimization of the ketoreductase activity of *Petroselinum crispum* enzymes for the synthesis of (S)-1-(4-methoxyphenyl)ethanol]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2020, vol.27, no.1, pp.32-35.
7. Chanysheva A. R., Sheiko E. A., Zorin V. V. [Stereoselective bioreduction of hexan-2-one into (2S)-(+)-hexan-2-ol]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2018, vol.88, no.13, pp. 2934-2936.

8. Andrade L. H., Utsunomiya R. S., Omori A. T., Porto A. L., Comasseto J. V. Edible catalysts for clean chemical reactions: Bioreduction of aromatic ketones and biooxidation of secondary alcohols using plants // *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*.– 2006.– V.38, №2.– Pp.84-90.
9. Dai Y., Huan B., Zhang H.-S., He Y.-C. Effective biotransformation of ethyl 4-chloro-3-oxobutanoate into ethyl (*S*)-4-chloro-3-hydroxybutanoate by recombinant *E. coli* CCZU-T15 whole cells in [ChCl][Gly]-water media // *Applied Biochemistry and Biotechnology*.– 2016.– V.181, №4.– Pp.1347-1359
10. Wei P., Liang J., Cheng J., Zong M.-H., Lou W.-Y. Markedly improving asymmetric oxidation of 1-(4-methoxyphenyl)ethanol with *Acetobacter sp.* CCTCC M209061 cells by adding deep eutectic solvent in a two-phase system // *Microbial Cell Factories*.– 2016.– V.15, №1.– Pp.1-11.
8. Andrade L. H., Utsunomiya R. S., Omori A. T., Porto A. L., Comasseto J. V. [Edible catalysts for clean chemical reactions: Bioreduction of aromatic ketones and biooxidation of secondary alcohols using plants]. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2006, vol.38, no2, pp.84-90.
9. Dai Y., Huan B., Zhang H.-S., He Y.-C. [Effective Biotransformation of Ethyl 4-Chloro-3-Oxobutanoate into Ethyl (*S*)-4-Chloro-3-Hydroxybutanoate by Recombinant *E. coli* CCZU-T15 Whole Cells in [ChCl][Gly]-Water Media]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2016, vol.181, no 4, pp.1347-1359.
10. Wei P., Liang J., Cheng J., Zong M.-H., Lou W.-Y. [Markedly improving asymmetric oxidation of 1-(4-methoxyphenyl)ethanol with *Acetobacter sp.* CCTCC M209061 cells by adding deep eutectic solvent in a two-phase system]. *Microbial Cell Factories*, 2016, vol.15, no.1, pp.1-11.

К. Р. Хуснитдинов (инж.)¹, И. А. Мустафин (к.х.н., доц.)^{2а}, С. Л. Хурсан (д.х.н., проф., зав.лаб.)¹, Р. Н. Хуснитдинов (к.х.н., вед. инж.)¹, И. Б. Абдрахманов (д.х.н., акад. АН РБ, гл.н.с.)¹, А. Д. Бадикова (д.х.н., проф.)^{2б}, И. Н. Куляшова (к.т.н., доц.)^{2б}

СИНТЕЗ И АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ N- И ОРТО-(2-ЦИКЛОПЕПТЕНИЛ)АНИЛИНОВ

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

² Уфимский государственный нефтяной технический университет,
^а кафедра технологии нефти и газа, ^б кафедра физической и органической химии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: ksa.85@mail.ru

K. R. Khusnitdinov¹, I. A. Mustafin², S. L. Khursan¹, R. N. Khusnitdinov¹,
I. B. Abdrakhmanov¹, A. D. Badikova², I. N. Kulyashova²

SYNTHESIS AND ANTICORROSIVE PROPERTIES OF DERIVATIVES OF N- AND ORTHO-(2-CYCLOPEPTENYL)ANILINES

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

² Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: ksa.85@mail.ru

Синтезированы на основе крупнотоннажных отходов и доступных продуктов нефтехимических производств производные циклопентениланилинопиридиновых хлоридов (ЦПАПХ), представляющих интерес в качестве потенциальных ингибиторов коррозии для защиты нефтепромыслового оборудования и трубопроводов. Проанализирована корреляция между ингибирующими свойствами производных ЦПАПХ и их электронным строением с применением индексов реакционной способности: q_N – заряд на атоме азота (анализ по Малликену), а.е.; Q_N – заряд на атоме азота (NBO анализ), а.е.; E_{homo} – энергия верхней занятой молекулярной орбитали, эВ; E_{lumo} – энергия нижней вакантной молекулярной орбитали, эВ; μ – химический потенциал, эВ; $\mu = -(E_{\text{homo}} + E_{\text{lumo}})/2$; π – жесткость по Пирсону, эВ; $\pi = (E_{\text{lumo}} - E_{\text{homo}})/2$; W – глобальный индекс электрофильности, эВ; $W = \mu^2/2\pi$. Установлено, что лучшая корреляционная зависимость наблюдается между эффективностью защиты от коррозии и энергией высших занятых молекулярных орбиталей (E_{homo}). С использованием найденного уравнения регрессии осуществлен прогноз, на основе которого предсказана структура производных дихлорпентениланилинопиридиновых хлоридов (ДЦПАПХ) с высокой ингибирующей активностью. Указанные соединения были синтезированы, эксперименты подтвердили их высокую антикоррозионную активность.

Дата поступления 29.08.22

Derivatives of dicyclopentenylanilinopyridinium chlorides, which are of interest as potential corrosion inhibitors for the protection of oilfield equipment and pipelines, have been synthesized on the basis of large-tonnage waste and available products of petrochemical industries. The correlation between the inhibitory properties of dicyclopentenylanilinopyridinium chlorides derivatives and their electronic structure was analyzed using such reactivity indices as q_N – charge on the nitrogen atom (Mulliken analysis), AE; Q_N – charge on the nitrogen atom (NBO analysis), AE; E_{homo} – energy of the upper occupied molecular orbital, eV; E_{lumo} – energy of the lower vacant molecular orbital, eV; μ – chemical potential, eV. $\mu = -(E_{\text{homo}} + E_{\text{lumo}})/2$; π – Pearson stiffness, eV; $\pi = (E_{\text{lumo}} - E_{\text{homo}})/2$; W – the global electrophilicity index, eV; $W = \mu^2/2\pi$. It is established that the best correlation is observed between the efficiency of corrosion protection and the energy of higher occupied molecular orbitals (E_{homo}). Using the regression equation found, a forecast was made, on the basis of which the structure of derivatives of dicyclopentenylanilinopyridinium chlorides with high inhibitory activity was predicted. These compounds were synthesized, experiments confirmed their supposed high anticorrosive activity.

Ключевые слова: индексы реакционной способности; квантово-химические параметры; корреляция; коэффициенты корреляции; прогноз антикоррозионной активности; уравнение регрессии; циклопентениланилинопиридиновый хлориды.

Key words: alkenylarylamino-oxyethylammonium chlorides; anticorrosion activity prediction; correlation; correlation coefficients; quantum chemical parameters; reactivity indexes; regression equation.

Известно, что производные циклопентениланилиноацетопиридиний хлоридов (ЦПАПХ) обладают высокой антикоррозионной активностью в кислых средах ^{1, 2}. Однако в литературе отсутствуют результаты исследований ингибирующей активности в этом ряду с использованием их электронного строения.

В связи с этим целью наших исследований явилось изучение ингибирующей активности производных ЦПАПХ с использованием их электронного строения с целью прогноза и синтеза новых соединений с высокой ингибирующей активностью.

Экспериментальная часть

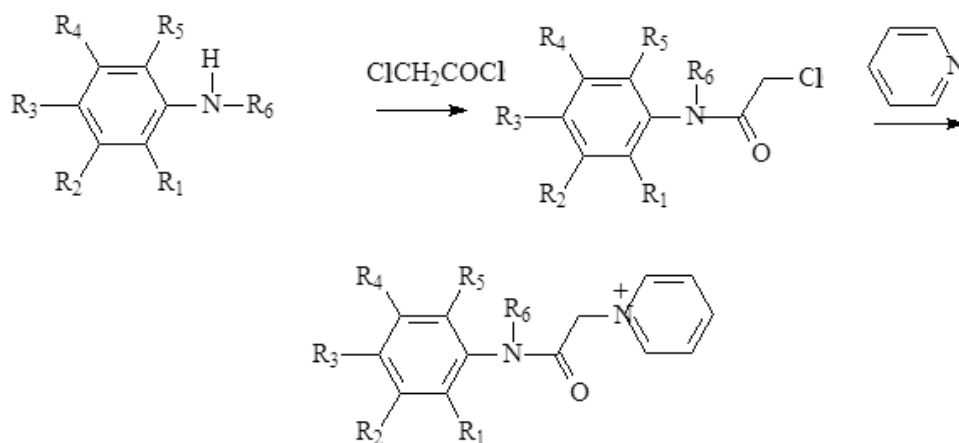
В качестве испытуемых производных ЦПАПХ соединений **1-8** использовали продукты взаимодействия N- и *орто*-циклопентениланилинов с хлорацетилхлоридом в присутствии пиридина (рис. 1) ^{3, 4}.

Степень защиты от коррозии Z , % определяли в соответствии с РД 39-3-455-80 «Методы защиты от коррозии при кислотных обработках скважин и нефтепромыслового оборудования» ⁹.

Квантово-химические параметры (q_N – заряд на атоме азота (анализ по Малликену), а.е.; Q_N – заряд на атоме азота (NBO анализ), а.е.; E_{homo} – энергия верхней занятой молекулярной орбитали, эВ; E_{lumo} – энергия нижней вакантной молекулярной орбитали, эВ; μ – химический потенциал, эВ; $\mu = -(E_{homo} + E_{lumo})/2$; π – жесткость по Пирсону, эВ; $\pi = (E_{lumo} - E_{homo})/2$; W – глобальный индекс электрофильности, эВ; $W = \mu^2/2\pi$) рассчитаны с помощью программы PCGAMESS (d, p) в приближении B3LYP/6-31G (d, p) + IEFPCM (вода) ⁶ с полной оптимизацией строения исследуемого соединения. Соответствие найденной структуры минимуму поверхности потенциальной энергии контролировали расчетом набора частот колебаний молекулы. Во всех случаях установлено отсутствие мнимых частот колебаний.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1, 2 приведены рассчитанные электронные свойства производных ЦПАПХ (соединения **1-8**), а также определенные и вычисленные степени защиты от коррозии $Z_{эксп}$ и $Z_{расч}$ для этих соединений.



1-8

- 1 – $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$, $R_6 = C_5H_{10}$
- 2 – $R_2 = CH_3$, $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = H$, $R_6 = C_5H_7$
- 3 – $R_3 = CH_3$, $R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = H$, $R_6 = C_5H_{10}$
- 4 – $R_1 = R_3 = CH_3$, $R_2 = R_4 = R_5 = H$, $R_6 = C_5H_{10}$
- 5 – $R_1 = C_5H_{10}$, $R_3 = CH_3$, $R_2 = R_4 = R_5 = R_6 = H$
- 6 – $R_1 = C_5H_{10}$, $R_3 = R_5 = CH_3$, $R_2 = R_4 = R_6 = H$
- 7 – $R_1 = R_6 = C_5H_{10}$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$
- 8 – $R_1 = R_6 = C_5H_{10}$, $R_3 = CH_3$, $R_2 = R_4 = R_5 = H$

Рис. 1. Взаимодействие N- и *орто*-циклопентениланилинов с хлорацетилхлоридом

Таблица 1
Квантово-химические параметры ЦПАПХ соединений 1-8 и степени их защиты

№	q_N	Q_N	E_{homo}	E_{lumo}	$Z_{эсп.}, \%$	$Z_{расч.}$
1	-0.398	-0.480	-0.2498	-0.0855	93.0	92.97
2	-0.408	-0.480	-0.2490	-0.0854	93.2	93.30
3	-0.402	-0.478	-0.2490	-0.0850	93.4	93.30
4	-0.400	-0.479	-0.2473	-0.0853	94.1	94.09
5	-0.409	-0.479	-0.2449	-0.0852	95.4	95.16
6	-0.408	-0.480	-0.2430	-0.0853	95.6	96.01
7	-0.425	-0.621	-0.24350	-0.0856	95.7	95.79
8	-0.431	-0.626	-0.2430	-0.0858	95.9	96.01

Таблица 2
Химические потенциалы и индексы электрофильности ЦПАПХ соединений 1-8

№	μ	$Z_{эсп.}, \%$	$Z_{расч.}$	π	$Z, \%, \pi, расч.$	W
1	0.1677	93.00	92.89	0.0822	93.10	0.1711
2	0.1672	93.30	93.34	0.0818	93.42	0.1709
3	0.1670	93.40	93.52	0.0820	93.26	0.1701
4	0.1663	94.10	94.14	0.0810	94.06	0.1707
5	0.1651	95.40	95.20	0.1651	94.94	0.1706
6	0.1646	95.50	95.67	0.0789	95.75	0.1709
7	0.1646	95.70	95.67	0.0790	95.67	0.1715
8	0.1644	95.90	95.85	0.0786	95.99	0.1719

В табл. 3 приведены коэффициенты корреляции и уравнения регрессии квантово-химических параметров для ЦПАПХ соединений 1-8 и 9-12.

Как видно из табл. 3, максимальная корреляционная зависимость в этом ряду соединений наблюдается для энергии верхней занятой молекулярной орбитали (E_{homo}), химического потенциала (μ) и жесткости по Пирсону (π).

Для E_{homo} при выборке 9-12 коэффициент корреляции составляет 0.986, уравнение регрессии $Z = 204.78 + 447.60E_{homo}$, а для химического потенциала μ при коэффициенте корреляции 0.98 уравнение регрессии составляет $Z = 250.83 +$

942.33μ и для жесткости по Пирсону (π) при коэффициенте корреляции 0.9805 уравнение регрессии составляет $Z = 162.53 + 844.73\pi$, а для глобального индекса электрофильности (W) при выборке 1-8 коэффициент корреляции составляет 0.92, т.е. отсутствует корреляция.

С использованием уравнений регрессии для E_{homo} прогнозированы структуры производных ДЦПАПХ соединений 9-12 с дициклопентенильными радикалами, обладающие наивысшей ингибирующей активностью.

Методики синтеза прогнозируемых ДЦПАПХ соединений 9-12 (рис. 2), а также их спектральные характеристики приведены в 6.

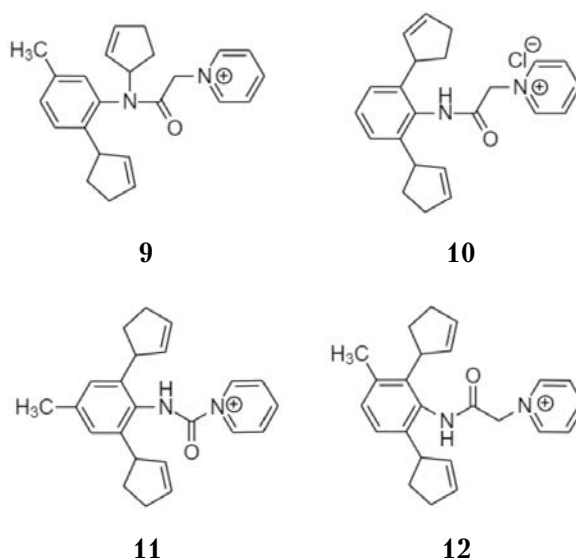


Рис. 2. Структуры спрогнозированных ДЦПАПХ (9-12)

В табл. 4, 5 приведены квантово-химические параметры прогнозируемых соединений, электронные свойства и степени защиты от коррозии под действием выбранных по результатам прогноза соединений.

Таблица 3
Коэффициенты корреляции и уравнения регрессии для соединений 1-8 и 9-12

Параметры	Выборка	Коэффициент корреляции	Уравнения регрессии
q_N	1-8	0.586	нет корреляции
Q_N	1-8	0.410	нет корреляции
E_{homo}	1-8	0.990	$Z = 493.4 + 67.54E_{homo1}$
E_{lumo}	1-8	0.310	нет корреляции
μ	1-8	0.970	$Z = 243.76 + 899.67\mu$
π	1-8	0.975	$Z = 158.98 + 801.45\pi$
W	1-8	0.920	нет корреляции
q_N	9-12	0.638	нет корреляции
Q_N	9-12	0.410	нет корреляции
E_{homo}	9-12	0.986	$Z = 204.78 + 447.60E_{homo1}$
E_{lumo}	9-12	0.420	нет корреляции
μ	9-12	0.980	$Z = 243.76 + 899.67\mu$
π	9-12	0.980	$Z = 158.98 + 801.45\pi$
W	9-12	0.910	нет корреляции

Таблица 4
Квантово-химические параметры ДЦПАХ соединений 9-12, синтезированных в результате прогноза, и степени их защиты

№	q_N	Q_N	$E_{\text{нотто}}$	$E_{\text{лито}}$	Z, % $E_{\text{нотто}}$	Z, расч.
9	-0.411	-0.411	-0.2428	-0.0853	96.2	96.16
10	-0.409	-0.481	-0.2424	-0.0854	96.5	96.34
11	-0.434	-0.434	-0.2401	-0.0859	97.5	97.37
12	-0.434	-0.434	-0.2382	-0.0860	98.1	98.20

Полный набор соединений с удовлетворительной степенью точности может быть описан корреляционным уравнением для для $E_{\text{нотто}}$:

$$Z = 204.78 + 447.60E_{\text{нотто}}.$$

С использованием приведенного корреляционного уравнения вычислены расчетные значения коррозионной активности прогнозируемых соединений.

Как видно из табл. 1 и 4, экспериментальные и расчетные значения степени защиты для синте-

зированных соединений совпадают в пределах точности эксперимента и стандартных ошибок расчетов.

Таблица 5
Коэффициенты корреляции и уравнения регрессии с участием синтезированных по результатам прогноза ДЦПАХ соединений 9-12

Параметры	Выборка	Коэффициент корреляции	Уравнение регрессии
$E_{\text{нотто}}$	9-12	0.986	$Z = 204.78 + 447.60E_{\text{нотто}}$
μ	9-12	0.980	$Z = 250.83 + 942\mu$
π	9-12	0.980	$Z = 162.53 + 844.73\pi$
W	9-12	0.550	нет корреляции

По результатам проведенных коррозионных исследований синтезированные в результате прогноза ДЦПАХ соединения 9-12 проявили высокую антикоррозионную активность и рекомендованы к промысловым испытаниям.

Литература

- Решетников С. М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. – Л.: Химия, 1986. – 144 с.
- Саакиян Л. С., Ефремов А. П. Защита нефтепромыслового оборудования от коррозии. – М.: Недра, 1982. – 206 с.
- Абдрахманов И. Б., Мустафин А. Г., Шарафутдинов В. М. Перегруппировка Кляйзена в ряду ароматических аминов. – Уфа: Гилем, 2014. – 168 с.
- Абдрахманов И. Б., Гимадиева А. Р., Мустафин А. Г., Шарафутдинов В. М. Амино-перегруппировка Кляйзена и превращения орто-алкенилариламинов. – М.: Наука, 2020. – 255 с.
- РД 39-3-455-80 «Методы защиты от коррозии при кислотных обработках скважин и нефтепромыслового оборудования». – Уфа: ВНИИСПТНефть, 1980.
- Stephens P. J., Delvin F. J., Chabalovsky C. F., Frisch M. J. *Ab initio* calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields // J. Phys. Chem. – 1994. – V.98, №45. – Pp.11623-11627.

References

- Reshetnikov S. M. *Inhibitory kislotnoy korrozii metallov* [Inhibitors of acid corrosion of metals]. Leningrad, Khimiya Publ., 1986, 144 p.
- Saakiyan L. S., Efremov A. P. *Zashchita neftepromyslovogo oborudovaniya ot korrozii* [Protection of oil field equipment from corrosion]. Moscow, Nedra Publ., 1982, 206 p.
- Abdrakhmanov I. B., Mustafin A. G., Sharafutdinov V. M. *Peregripirovka Klyayzena v ryadu aromaticeskikh aminov* [Claisen rearrangement in the series of aromatic amines]. Ufa, Gilem Publ., 2014, 168 p.
- Abdrakhmanov I. B., Gimadiev A. R., Mustafin A. G., Sharafutdinov V. M. *Amino-peregripirovka Klyayzena i prevrashcheniya orto-alkenilarilaminov* [Amino-rearrangement of Kleisen and transformations of ortho-alkenylarylamines]. Moscow, Nauka Publ., 2020, 255 p.
- RD 39-3-455-80 *Metody zashchity ot korrozii pri kislotnykh obrabotkakh skvazhin i neftepromyslovogo oborudovaniya* [Methods of corrosion protection during acid treatments of wells and oilfield equipment]. Ufa, VNIISPTNEFT Publ., 1980.
- Stephens P. J., Delvin F. J., Chabalovsky C. F., Frisch M. J. [*Ab initio* calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields]. J. Phys. Chem., 1994, vol.98, no.45, pp.11623-11627.

В. М. Шарафутдинов (к.х.н., доц.), В. М. Ильин (к.х.н., доц.),
Л. Р. Асфандиярова (к.х.н., доц.), Г. В. Хакимова (ст. преп.), И. Ф. Ибрагимов (ст. преп.)

АЦИЛИРОВАНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АРИЛАМИНОВ

Уфимский государственный нефтяной технический университет, филиал в г. Стерлитамаке,
Институт химических технологий и инжиниринга, кафедра общей химической технологии
453116, г. Стерлитамак, пр. Октября, 2; e-mail: yunusovagv@gmail.com

V. M. Sharafutdinov, V. M. Il'in, L. R. Asfandiyarova, G. V. Khakimova, I. F. Ibragimov

ACYLATION OF SUBSTITUTED UNSATURATED ARYLAMINES

Ufa State Petroleum Technological University, branch in Sterlitamak
2, Oktyabrya Prospekt Str., 453116, Sterlitamak, Russia; e-mail: yunusovagv@gmail.com

Изучено ацилирование ряда алкенилариламинов с заместителями аллильного типа в орто-положении и некоторые дальнейшие превращения полученных соединений. Ацилирование 2-(1-метил-2-бутенил)ариламинов протекает наиболее гладко при использовании в качестве ацилирующего агента хлорангидридов соответствующих карбоновых кислот. Из 2-(2-циклопентенил)анилина и его 4-метилпроизводного синтезированы их хлорацетопроизводные, нагреванием которых с эквимольным количеством пиридина получены четвертичные соли пиридиния, проявляющие высокую эффективность в качестве ингибиторов кислотной коррозии стали. Реакцией N-хлорацето-2-(2-циклопентенил)анилина с металлическим натрием получен 1,4-бис-[2-(2-циклопентенил)]фенил-2,5-дикетопиперазин.

Ключевые слова: алкенилариламины; ацилирование; дикетопиперазины; ингибиторы коррозии; карбоновые кислоты; синтез; четвертичные соли пиридиния.

С открытием ароматической аминок-пергруппировки Кляйзена ¹ стали доступными 2-алкенилзамещенные ариламины, в том числе пентенил- и циклопентениланилины ²⁻⁴. Благодаря активным функциональным группам они могут с легкостью вступать в различные реакции как по двойной связи, так и по аминокгруппе. Например, 2-(1-метил-2-бутенил)анилины циклизуются в присутствии полифосфорной кислоты ⁵, что позволяет осуществить синтез весьма сложных, в том числе природных, соединений ⁶.

Различные ацильные производные ароматических аминов представляют интерес как соеди-

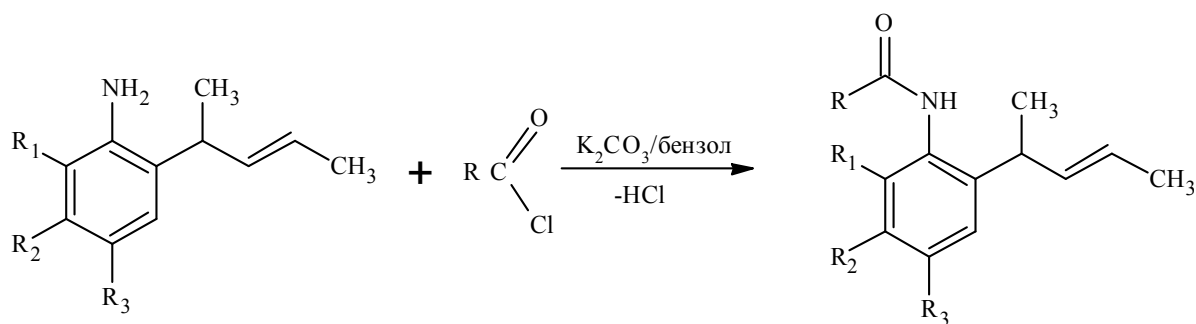
The acylation of a number of alkenylarylamines with allyl type substituents in the ortho position and some further transformations of the obtained compounds were studied. The acylation of 2-(1-methyl-2-butenyl)arylamines proceeds most smoothly when the acid chlorides of the corresponding carboxylic acids are used as the acylating agent. From 2-(2-cyclopentenyl)aniline and its 4-methyl derivative, their chloroaceto derivatives were synthesized, heating of which with an equimolar amount of pyridine yielded quaternary pyridinium salts, which are highly effective as inhibitors of acid corrosion of steel. The reaction of N-chloroaceto-2-(2-cyclopentenyl)aniline with metallic sodium gave 1,4-bis-[2-(2-cyclopentenyl)]phenyl-2,5-diketopiperazine.

Key words: alkenylarylamines; acylation; carboxylic acids; corrosion inhibitors; diketopiperazines; quaternary pyridinium salts; synthesis.

нения, обладающие биологической активностью. Конденсацией хлорацетанилидов с аминами получены вещества, оказывающие местноанестезирующее действие ^{7,8}. В настоящей работе исследовано ацилирование ряда алкенилариламинов с заместителями аллильного типа в орто-положении. Реакция 2-(1-метил-2-бутенил)ариламинов с хлорангидридами уксусной, пропионовой и масляной кислот протекает по схеме 1.

Строение полученных соединений установлено спектральными методами и элементным анализом. В ИК-спектрах ацилированных продуктов наблюдается исчезновение одной из двух широких полос в области 3300–3500 см⁻¹ по сравнению

Дата поступления 28.06.22



		R = Me		R = Et		R = <i>n</i> -Pr	
1		2	94%	3	90%	4	86%
5	R ₁ = Me	6	92%	7	90%	8	85%
9	R ₂ = Me	10	95%	11	91%	12	87%
13	R ₃ = Me	14	92%	15	88%	16	85%
17	R ₁ = R ₂ = Me	18	90%	19	86%	20	84%
21	R ₁ = Cl	22	88%	23	83%	24	81%

Все неуказанные R=H

Схема 1

Таблица 1

Температуры плавления и кипения,
данные элементного анализа полученных соединений

Соединение	Т _{пл.} , °C	Т _{кип.} , °C (мм рт. ст.)	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
			C	H	N		C	H	N
2		157(2)	76.91	8.42	6.79	C ₁₃ H ₁₇ NO	76.85	8.37	6.90
3		165	77.59	8.78	6.13	C ₁₄ H ₁₉ NO	77.42	8.76	6.45
4	54		78.13	9.22	5.85	C ₁₅ H ₂₁ NO	77.32	9.09	6.06
6	102		77.54	8.80	6.37	C ₁₄ H ₁₉ NO	77.42	8.76	6.45
7	72	147-9	78.17	9.26	5.92	C ₁₅ H ₂₁ NO	77.92	9.09	6.06
8	38	158-9	78.58	9.34	5.61	C ₁₆ H ₂₃ NO	78.37	9.39	5.71
10		162-4(3)	77.52	8.84	6.28	C ₁₄ H ₁₉ NO	77.42	8.76	6.45
11	72	146-8	78.20	9.11	5.94	C ₁₅ H ₂₁ NO	77.92	9.09	6.06
12	82		78.14	9.61	5.436	C ₁₆ H ₂₃ NO	78.37	9.39	5.71
14	74		77.48	8.70	.49	C ₁₄ H ₁₉ NO	77.42	8.76	6.45
15	62	150-1	78.24	9.20	5.86	C ₁₅ H ₂₁ NO	77.92	9.09	6.06
16	47	152-4	78.64	9.56	5.55	C ₁₆ H ₂₃ NO	78.37	9.39	5.71
18	66	170-3	78.18	8.87	5.87	C ₁₅ H ₂₁ NO	77.92	9.09	6.06
19	84	174-6	78.47	9.44	5.60	C ₁₆ H ₂₃ NO	78.37	9.39	5.71
20	35	167-8	78.93	9.88	5.16	C ₁₇ H ₂₅ NO	78.76	9.65	5.41
22	76		68.92	6.81	5.81	C ₁₃ H ₁₆ ClNO ^{a)}	65.68	6.73	5.89
23	50	150-3	66.98	7.27	5.44	C ₁₄ H ₁₈ ClNO ^{б)}	66.90	7.16	5.56
24		170-2	68.03	7.61	5.23	C ₁₅ H ₂₀ ClNO ^{в)}	67.80	7.53	5.27

a – найдено Cl, %: 14.90; вычислено Cl, %: 14.95; *б* – найдено Cl, %: 14.08; вычислено Cl, %: 14.12; *в* – найдено Cl, %: 13.21; вычислено Cl, %: 13.37.

с исходными аминами, что свидетельствует о превращении первичной аминогруппы во вторичную. Другие характеристики приведены в табл. 1.

Попытки заменить хлорангидриды на соответствующие кислоты не привели к удовлетворительным результатам. Реакция амина **1** с масляной и монохлоруксусной кислотами протекает лишь при температурах выше 200 °C и приводит к сильному осмолению продукта. В то же время соответствующие хлорангидриды легко реагируют уже при температуре кипения бензола с практи-

чески количественным выходом целевых продуктов. В частности, реакцией хлорацетилхлорида с 2-(2-циклопентенил)анилином **25** и его 4-метилпроизводным **26** удалось получить их хлорацетопроизводные **27**, **28** с выходом 90%. При нагревании **27** с эквимолярным количеством пиридина в бензоле нами получена четвертичная соль пиридиния **29** (схема 2).

Реакция хлорацетопроизводных с металлическим натрием приводит к образованию 2,5-дикетопиперазинов. В настоящей работе нами син-

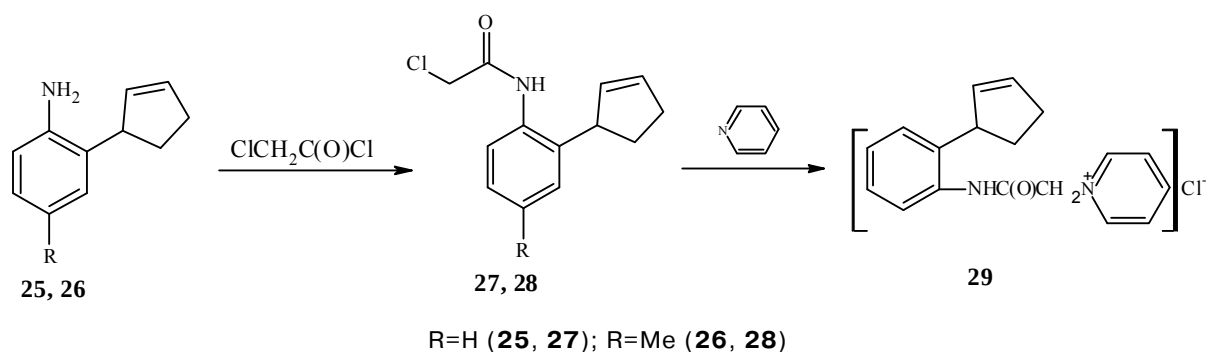


Схема 2

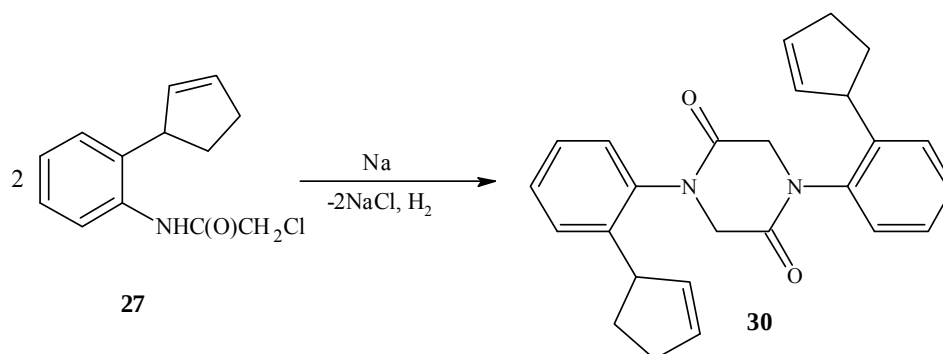


Схема 3

тезирован 1,4-бис-[2-(2-циклопентенил)]фенил-2,5-дикетопиперазин **30** из соединения **27** с выходом 91% (схема 3).

Спектральные данные подтверждают циклическую структуру соединения **30**. В его ИК-спектре по сравнению со спектром исходного **27** исчезает полоса поглощения в области 3260 см^{-1} , принадлежавшая вторичной аминогруппе. В спектре ЯМР ^1H имеется 5 групп сигналов. Протоны метиленовых групп в 3- и 6-положениях пиперазинового цикла дают синглет при 4.28 м.д., метиновые протоны двух циклопентеновых колец – мультиплет при 3.91 м.д. Молекула дикетопиперазина **30** содержит 4 протона у двойной связи, о чем свидетельствует мультиплетный сигнал при 5.72 м.д., и 8 протонов двух ароматических ядер, резонирующих сложным мультиплетом в области 7.8 м.д. Молекулярная масса **30**, определенная эбулиоскопически в бензоле, равна 400, что хорошо совпадает с расчетной (398).

Известно, что сам пиридин и его некоторые четвертичные соли являются ингибиторами коррозии стали в растворах минеральных кислот^{9,10}. В нашей работе соединение **29** было испытано в качестве ингибитора кислотной коррозии стали в растворе HCl и проявило высокую эффективность при значительно более низкой дозировке (табл. 2).

Результаты испытаний позволяют рекомендовать хлорид 2-[2-(2-циклопентенил)]фениламино-2-оксоэтилпиридиния **29** в качестве высоко-

эффективного ингибитора коррозии углеродистых сталей в кислых средах.

Таблица 2
Результаты лабораторных испытаний соединения **29 в качестве ингибитора коррозии стали**

Массовая доля, %		Скорость коррозии (ρ), г/(м ² ·ч)	Степень защиты (z), %
реагента	HCl		
-	15	5.2	-
29 (0.1)	15	0.25	95
29 (0.05)	15	0.27	95
29 (0.01)	15	0.30	95
пиридин (0.4)	15	-	71
пиридин (0.8)	15	-	41 ⁹
катапин Б (0.5)	20	-	97 ¹⁰

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H сняты на приборе Tesla-BS-450В с рабочей частотой 80 МГц, внутренний стандарт – ГМДС. ИК-спектры записывали на приборе UR-20. Элементный анализ выполнен на приборе C-H-N-AnalyzerM-185В. Контроль за ходом реакции ацилирования и чистотой полученных продуктов осуществляли на хроматографе Chrom-5 (детектор пламенно-ионизационный, колонка 1.2 м, SE-30 на хроматоне, газ-носитель гелий).

Исходные замещенные ариламины синтезировали по известным методикам взаимодействию 2-хлор-3-пентена и 3-хлорциклопентена с аро-

матическими аминами, физико-химические характеристики соответствуют литературным ^{2, 3}. Ацетилхлорид продажный перед употреблением перегоняли в инертной атмосфере. Хлорацетилхлорид, пропаноилхлорид, бутаноилхлорид синтезировали из соответствующих кислот ¹¹.

Методика получения N-ациланилидов. В трехгорлую колбу с обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой помещали 5 г поташа и раствор 0.1 моль амина (**1, 5, 9, 13, 17, 21**) в 30 мл бензола. При перемешивании добавляли по каплям раствор 0.12 моль хлорангидрида соответствующей кислоты в 30 мл бензола. В случае с ацетил- и пропаноилхлоридом в начале реакции реакционную массу охлаждали водой или снегом, во всех случаях в конце процесса нагревали 1 ч на водяной бане до полного израсходования исходного амина. Ход реакции контролировали методом ГЖХ, при необходимости добавляли еще немного ацилирующего агента. Реакционную смесь охлаждали, осадок отфильтровывали, из фильтра отгоняли бензол. Остаток перегоняли в вакууме. Если реакционная масса после отгонки бензола сразу застывает, то ее сушили в вакуум-эксикаторе.

N-Хлорацето-2-(2-циклопентенил)анилин (27). Получили по вышеописанной методике. Выход 94 %. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 760, 1540, 1665, 3260. Спектр ЯМР ¹H (δ , м. д.): 1.60-2.30 м (4H, 2CH₂), 3.87 м (1H, CH), 4.00 с (2H, CH₂), 5.77 м (2H, CH=CH), 7.05-7.65 м (4H, Ar), 8.40 с (1H, NH). Найдено, %: C 66.13; H 5.86; Cl 14.91; N 5.83. C₁₃H₁₄ClNO. Вычислено, %: C 66.24; H 5.94; Cl 15.07; N 5.94. Полученное соединение **27** массой 11.8 г (0.05 моль) растворили в 200 мл сухого бензола и добавили при перемешивании эквимольное количество пиридина, нагревали 2 ч, после охлаждения оставили на ночь. Выпавший осадок отфильтровали, промывали эфиром. Получили 14.5 г (92 %) хлорида 2-[2-(2-циклопентенил)]фениламино-2-оксо-этилпиридиния **29**, $T_{пл}$ 205 °C. Найдено, %: C 68.73; H 6.12; Cl 11.14; N 8.76. C₁₈H₁₉ClN₂O. Вычислено, %: C 68.68; H 6.04; Cl 11.29; N 8.90.

N-Хлорацето-2-(2-циклопентенил)-4-метиланилин (28). Выход 91 %, $T_{пл}$ 139–140 °C. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 760, 1540, 3260. Спектр ЯМР ¹H

(δ , м. д.): 1.60-2.40 м (4H, 2CH₂), 2.23 с (3H, CH₃), 3.87 м (1H, CH), 4.07 с (2H, CH₂), 5.83 м (2H, CH=CH), 6.95-7.62 м (3H, Ar), 8.25 с (1H, NH). Найдено, %: C 67.34; H 6.48; Cl 14.08; N 5.56. C₁₄H₁₆ClNO. Вычислено, %: C 67.33; H 6.41; Cl 14.23; N 5.61.

1,4-Бис-[2-(2-циклопентенил)]фенил-2,5-дикетопиперазин (30). В раствор 5 г (16 ммоль) соединения **27** в 100 мл абсолютного тетрагидрофурана добавляли 1.5 г мелко нарезанного металлического натрия и перемешивали при комнатной температуре 4–5 ч. Осадок отфильтровывали, растворитель отгоняли. Получили 3.8 г (91 %) сырого продукта **30**, после перекристаллизации из бензола $T_{пл}$ 185–187 °C. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 760, 1156, 1324, 1665. Спектр ЯМР ¹H (δ , м. д.): 2.32 м (8H, 4CH₂), 3.91 м (2H, 2CH), 4.28 м (4H, 2CH₂), 5.72 м (4H, CH=CH), 7.8 м (8H, Ar). Найдено, %: C 78.27; H 6.44; N 6.96. C₂₆H₂₆N₂O₂. Вычислено, %: C 78.39; H 6.53; N 7.04. М 400 (эбулиоскопически в бензоле).

Методика испытаний на антикоррозионную активность. Обезжиренные и высушенные до постоянной массы образцы размером 20 × 25 × 0.5 мм, изготовленные из стали Ст3, ГОСТ 380-2005, выдерживали в 15%-ном растворе HCl в течение 6 ч при 20 °C. Параллельно в аналогичных условиях проводились опыты с добавлением ингибитора (табл. 2). По истечении времени экспозиции образцы извлекали, промывали водой, удаляли продукты коррозии, выдерживали 1 ч в эксикаторе и взвешивали на аналитических весах.

Скорость коррозии (ρ) определяли по формуле:

$$\rho = \Delta m / (S \cdot t)$$

где Δm – изменение массы образца, г;
 S – площадь образца, м²;
 t – время испытания, ч.

Степень защиты (z) определяли по формуле:

$$z = (\rho_1 - \rho_2) / \rho_1$$

где ρ_1 – скорость коррозии в среде без ингибитора, г/(м² · ч);
 ρ_2 – скорость коррозии в ингибированной среде, г/(м² · ч).

Литература

1. Marcinkiewicz S., Green I., Mamalis P. The Claisen rearrangement of N-allylamines // *Chemistry and industry*. – 1961. – №14. – Pp.438-439.
2. Абдрахманов И.Б., Мустафин А.Г., Шарафутдинов В.М. Перегруппировка Кляйзена в ряду ароматических аминов. – Уфа: Гилем, 2014. – 168 с.

References

1. Marcinkiewicz S., Green I., Mamalis P. [The Claisen rearrangement of N-allylamines]. *Chemistry and industry*, 1961, no.14, pp.438-439.
2. Abdrakhmanov I.B., Mustafin A.G., Sharafutdinov V.M. Peregruppirovka Klyazena v ryadu aromaticeskikh aminov [Claisen rearrangement in the series of aromatic amines]. Ufa, Gilem Publ., 2014, 168 p.

3. Абдрахманов И.Б., Гимабиева А.Р., Мустафин А.Г., Шарафутдинов В.М. Амино-перегруппировка Кляйзена и превращения *орто*-алкенилариламинов. – М.: Наука, 2020. – 256 с.
4. Алцыбеева Ф. И., Левин С. З. Ингибиторы коррозии металлов. – Л.: Химия, 1968. – 262 с.
5. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. – М.: Химия. – 1968. – 236 с.
6. Иванов С. З. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. – М.: Металлургия. – 1986. – 175 с.
7. Абдрахманов И. Б., Шарафутдинов В. М., Толстиков Г. А. Катализируемая кислотами перегруппировка N-(1-метил-2-бутенил)анилина // ЖОрХ. – 1984. – Т.20, №3. – С.620-622.
8. Абдрахманов И. Б., Шарафутдинов В. М., Мустафин А. Г., Тайчинова А. С., Толстиков Г. А. Взаимодействие 2-(1-метил-2-бутенил)анилинов с полифосфорной кислотой // Известия АН СССР. Серия химическая. – 1985. – №4. – С.839-842.
9. Мустафин А. Г., Халилов И. Н., Шарафутдинов В. М., Дьяченко Д. Н., Абдрахманов И. Б., Толстиков Г. А. Модифицированный синтез эллиптицина // Известия АН СССР. Серия химическая. – 1997. – №3. – С.630-631.
10. Gataullin R.R., Kazhanova T.V., Davydova V.A. Synthesis and local anesthetic activity of α -amino-2-(2-cyclopentenyl)acetanilides // Pharmaceutical Chemistry Journal. – 1999. – V.33, №4. – Pp.188-190.
11. Gataullin R.R., Kazhanova T.V., Kudashev A.R., Davydova V.A., Ismagilova A.F., Zarudii F.S., Abdrakhmanov I.B. Synthesis and local anaesthetic activity of alkenyl-substituted aminoacetanilides // Pharmaceutical Chemistry Journal. – 2000. – V.34, №2. – Pp.61-64.
3. Abdrakhmanov I.B., Gimabieva A.R., Mustafin A.G., Sharafutdinov V.M. *Amino-peregruppировка Klyaizena i prevrashheniya orto-alkenilarilaminov* [Claisen amino rearrangement and transformations of *ortho*-alkenylarylamines]. Moscow, Nauka Publ., 2020, 256 p.
4. Alcybeeve F. I., Levin S. Z. *Ingibitory korrozii metallov* [Metal corrosion inhibitors]. Leningrad, Khimiya Publ., 1968, 262 p.
5. Veigand-Hil'getag. *Metody eksperimenta v organicheskoy khimii* [Experimental methods in organic chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1968, 236 p.
6. Ivanov S. Z. *Ingibitory korrozii metallov v kislykh sredakh* [Corrosion inhibitors of metals in acidic environments]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986, 175 p.
7. Abdrakhmanov I. B., Sharafutdinov V. M., Tolstikov G. A. *Kataliziruemaya kislotami peregruppirovka N-(1-metil-2-butenil)anilina* [Acid-catalyzed rearrangement of N-(1-methyl-2-butenyl)aniline]. *Zhurnal organicheskoy khimii* [Journal of Organic Chemistry], 1984, vol.20, no.3, pp.620-622.
8. Abdrakhmanov I. B., Sharafutdinov V. M., Mustafin A. G., Taychinova A. S., Tolstikov G. A. *Vzaimodeystvie 2-(1-metil-2-butenil)anilinov s polifosformoy kislotoy* [Interaction of 2-(1-methyl-2-butenyl)anilines with polyphosphoric acid]. *Izvestiya AN SSSR. Seriya khimicheskaya* [Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR. Chemical series], 1985, no.4, pp.839-842.
9. Mustafin A. G., Khalilov I. N., Sharafutdinov V. M., Dyachenko D. N., Abdrakhmanov I. B., Tolstikov G. A. *Modifitsirovannyi sintez elliptitsina* [Modified synthesis of ellipticin]. *Izvestiya AN SSSR. Seriya khimicheskaya* [Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR. Chemical series], 1997, no.3, pp.630-631.
10. Gataullin R.R., Kazhanova T.V., Davydova V.A. [Synthesis and local anesthetic activity of α -amino-2-(2-cyclopentenyl)acetanilides]. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 1999, vol.33, no.4, pp.188-190.
11. Gataullin R.R., Kazhanova T.V., Kudashev A.R., Davydova V.A., Ismagilova A.F., Zarudii F.S., Abdrakhmanov I.B. [Synthesis and local anaesthetic activity of alkenyl-substituted aminoacetanilides]. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2000, vol.34, no.2, pp.61-64.

Л. Х. Файзуллина (к.х.н., доц., с.н.с.)¹, Ю. С. Галимова (м.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

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОКСАЦИКЛИЗАЦИЯ В ПРОИЗВОДНОМ АДДУКТА МИХАЭЛЯ ЛЕВОГЛЮКОЗЕНОНА И КАРБОЭТОКСИЦИКЛОДОДЕКАНОНА

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

² Уфимский государственный нефтяной технический университет, кафедра физической и органической химии
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: badikova_albina@mail.ru

L. Kh. Faizullina¹, Yu. S. Galimova¹, A. D. Badikova², Sh. M. Salikhov¹, F. A. Valeev¹

INTRAMOLECULAR OXACYCLIZATION IN A DERIVATIVE OF MICHAEL'S ADDUCT OF LEVOGLUCOSENE AND CARBOETHOXYCYCLODODECANONE

¹ Ufa Institute of Chemistry, Russian Academy of Sciences

71, Prospekt Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia; e-mail: sinvmet@anrb.ru

² Ufa State Petroleum Technological University

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

В результате дегидробромирования смеси 3,3'-дибром- и 3-бромпроизводных защищенных по кетогруппе сахарного остатка диастереомерных аддуктов Михаэля левоглюкозенона и α -карбоэтоксиклододеканона под действием NaHCO_3 в кипящем DMSO осуществлена внутримолекулярная оксациклизация в полициклическое соединение с центральным тетрагидрофурановым кольцом, аннелированным с одной стороны макроциклом, с другой – пирановым кольцом. Обработка этой смеси дибромидов $\text{Bu}_4\text{NI-Zn}$ в растворе EtOAc-EtOH и воздействии ультразвука завершилось полураскрытием диоксолановой защитной группы с образованием енолэфира.

Ключевые слова: аддукты Михаэля; ацетали; кетали, левоглюкозенон; тетрагидрофурановые производные.

Анализы выполнены на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ РАН и РЦКП «Агидель» УФИЦ РАН. Работа выполнена по теме госзадания №122031400259-1 «Углеводы в синтезе хиральных карбо- и гетероциклических биологически активных соединений».

As a result of dehydrobromination of a mixture of 3,3'-dibromo- and 3-bromo derivatives of diastereomeric Michael adducts of levoglucosenone and α -carboethoxycyclododecanone protected at the keto group of the sugar residue by the action of NaHCO_3 in refluxing DMSO, intramolecular oxacyclization into a polycyclic compound with a central tetrahydrofuran ring annelated on one side by a macrocycle was performed, with another pyran ring. The treatment of a this mixture of dibromides by $\text{Bu}_4\text{NI-Zn}$ in an EtOAc-EtOH solution and exposure to ultrasound resulted in the half-opening of the dioxolane protective group with the formation of enol ether.

Key words: acetals; ketals; levoglucosenone; Michael adducts; tetrahydrofuran derivatives.

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.122031400259-1 of the state assignment «Carbohydrates in the synthesis of chiral carbo- and heterocyclic biological active compounds».

Дата поступления 07.09.22

Фурановый цикл входит в состав молекул целого ряда биологически активных природных соединений разнообразного структурного типа. Так, хорошо известный токсин мухоморов мускарин в качестве центрального фрагмента содержит тетрагидрофурановый цикл. Помимо целого ряда природных бутенолидов сам фуран и его тетрагидропроизводные представляют собой важный структурный элемент большого числа морских полициклических терпеноидов¹⁻⁷. Например, несколько тетрагидрофурановых колец образуют центральный кор цитотоксического скваленового производного; он входит в структуру окадаиновой кислоты и пектенотоксинов, образуя кислородный мостик в пергидроазуленовой циклической системе; тетрагидрофуран содержится в противовирусном дитерпеноиде диктиоксиде. Аналогичный кислородный мостик тетрагидрофуран образует в цитотоксических дитерпеноидах кладиелинах и элеутезидах (схема 1).

Ранее при разработке методов синтеза хиральных макролидов в качестве базисного соединения мы использовали аддукт Михаэля левоглюкозенона и циклодodeканона⁸. Кроме того, нам удалось реализовать внутримолекулярную альдольную циклизацию этого соединения в 14-членный карбоцикл с кетонным мостиком⁹. Рассмат-

ривая этот аддукт с точки зрения его использования в синтезе полициклического аннелированного тетрагидрофурана, можно заметить, что его 1,5-дикетонный фрагмент перспективен для его замыкания в тетрагидрофурановый цикл, аннелированный макроциклом с одной стороны, и сахарным остатком с другой. К сожалению, наши попытки осуществить это внутримолекулярное превращение путем енолизации кетогрупп оказались безуспешны и на первый взгляд, более перспективным приемом для этого казалось использование его α -бромпроизводного по карбоциклическому фрагменту. Синтез последнего оказался проблематичным вследствие низкой региоселективности бромирования циклогексанового фрагмента, поэтому более подходящими представляются аддукты Михаэля левоглюкозенона и карбоэтоксидоциклодodeканона **1a,b**.

К сожалению, попытка бромирования диастереомерных аддуктов **1a,b** действием Br_2 в CHCl_3 привела к продуктам ретро-реакции Михаэля, а по отношению к NBS эти аддукты оказались инертными. С целью исключения ретро-реакции Михаэля кетогруппу углеводного фрагмента в аддуктах **1a,b** селективно блокировали в виде диоксоланов **4a,b**¹⁰ (схема 2).

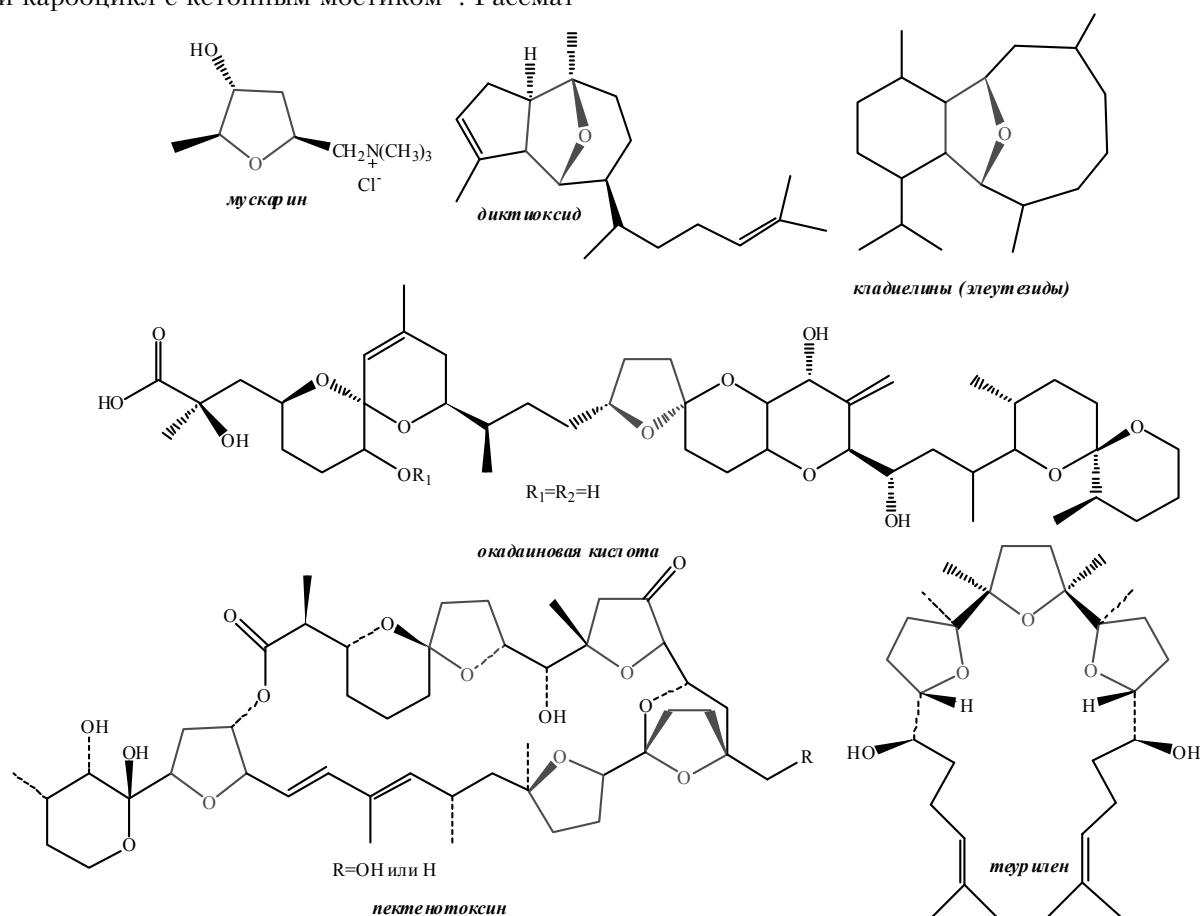


Схема 1

Бромирование соединений **4a,b** молекулярным бромом в присутствии CCl_4 в хлороформе привело к трудноразделимым α -бромпроизводным **5a,b** и **6a,b** с выходом 54%; из реакционной массы был выделен также продукт бромирования-снятия диоксолановой группы – дикетобромиды **7a,b** (схема 3).

Об образовании диастереомерных дикетобромидов **7a,b** в спектре ЯМР ^{13}C свидетельствует наличие сигнала карбонильного атома углерода 4-С при 193.55 [193.39] м.д. и отсутствие сигналов диоксолановой защитной группы. В спектре ЯМР ^1H сигнал протона 3-BrCH проявляется в виде синглетов при 4.41 [4.59] м.д., а их углеродные атомы – при 40.97 [41.35] м.д. В спектре НМВС наблюдаются корреляционные пики $\text{H}^2/\text{C}^{2'}$, $\text{H}^2/\text{C}^{1'}$, H^7/C^5 и H^3/C^4 , указывающие на строение предполагаемой структуры соединений **7a,b**.

Попытка осуществления внутримолекулярной циклизации путем ультразвукового облучения трудно разделяемой смеси диастереомерных диоксоланов **5a,b** и **6a,b** с $\text{Zn-Bu}_4\text{NI}$ ^{12–15} в раство-

ре EtOAc-EtOH привела к диастереомерным енолэфирам **8a,b** (схема 4).

Об образовании диастереомерных енолэфиров **8a,b** с раскрытием оксиранового цикла в спектре ^1H - ^{13}C -НМВС свидетельствуют корреляционные пики H^5/C^4 , H^3/C^4 , $\text{HCH}_2\text{O}/\text{C}^4$, $\text{H}^2/\text{C}^{2'}$, $\text{H}^{3\text{A}}/\text{C}^{2'}$ и H^7/C^5 . Сигнал четвертичного углерода C^4 в спектре ЯМР ^{13}C проявляется при 153.43 м.д. [155.99 м.д.]. Наличие эффекта NOE между протонами $\text{H}^{7\beta}/\text{H}^2$ является следствием сохранения R-конфигурации центра C^2 .

В то же время кипячение раствора смеси диастереомерных бромидов **5a,b** и **6a,b** в DMSO в присутствии NaHCO_3 ¹¹ действительно привело к диастереомерным фурановым производным **9a,b** (схема 5).

Об образовании фуранового цикла енольного типа **9a,b** в спектре НМВС свидетельствуют корреляционные пики $\text{H}^{18}/\text{C}^{17\text{a}}$, H^{18}/C^2 , $\text{H}^7/\text{C}^{7\text{a}}$. Атомы C^6 , C^3 и C^2 бициклической системы левоглюкозенона в реакции не затрагиваются, они сохраняют свою абсолютную конфигурацию; до-

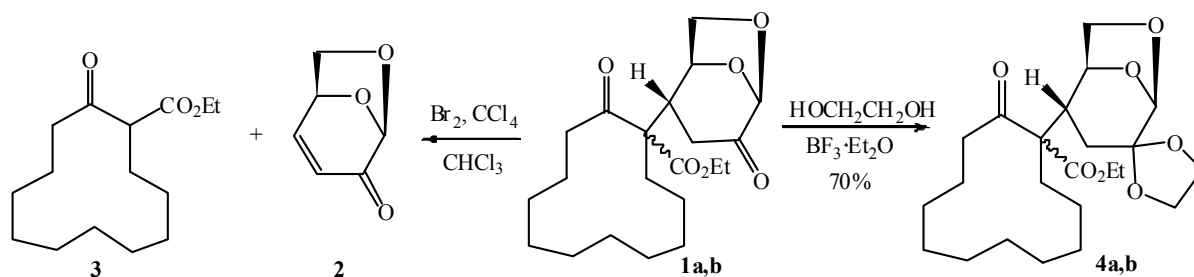


Схема 2

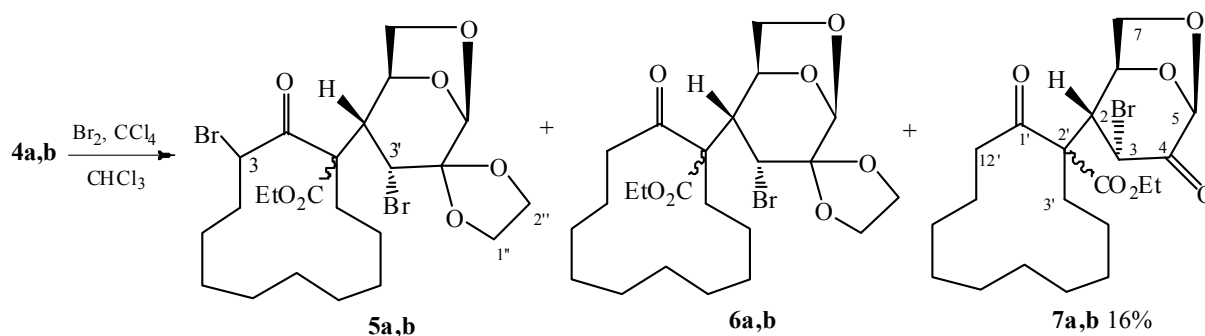


Схема 3

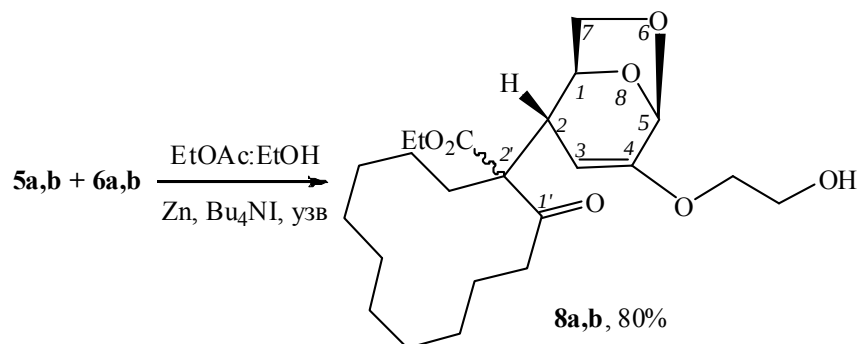


Схема 4

полнительным доказательством этого предположения является наличие взаимодействия $H^{5\beta}/C^3$, $H^{1'}/C^2$ и $H^{2'}/C^2$ в спектре НМБС. Наличие эффекта NOE между протонами $H^{5\beta}/H^7$ и $H^{5\beta}/H^{18}$ является следствием *R*-конфигурации центров C^7 и C^{18} .

По всей вероятности, образование енол-эфиров **9a,b** стимулируется генерацией енона в результате дегидробромирования дибромидов **5a,b**; последующие превращения происходят согласно ¹¹ по схеме ⁶.

Таким образом, в результате дегидробромирования диоксолановых производных диастереомерных аддуктов Михаэля левоглюкозенона и карбоэтоксициклододеканона **5a,b** и **6a,b** удалось осуществить синтез полициклической системы с центральным тетрагидрофурановым фрагментом.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР записаны на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ РАН. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записывали на спектрометре Bruker AM-300 с рабочими частотами 300 (¹H) и 75.47 МГц (¹³C) соответственно и спектрометре Bruker Avance III, 500 МГц, растворитель CDCl₃, использование других растворителей указано в каждом конкретном случае. Масс-спектры зарегистрированы на хромато-масс-спектрометре фирмы Hewlett Packard, хроматограф HP 6890 с масс-селективным детектором HP 5973. Для аналитической ТСХ применяли пластины Sorbfil марки ПТСХ-

АФ-А, изготовитель ЗАО «Сорбполимер» (г. Краснодар). Температуры плавления измеряли на приборе Voetius PHMK 05. Элементный анализ проводили на CHNS(O)-анализаторе Евро-2000. Углы оптического вращения измеряли на поляриметре Perkin Elmer-341.

Этил 3-бром-1-((1*S*,2*R*,3*R*,5*R*)-3'-бром-6,8-диоксаспиро[бицикло[3.2.1]октан-4,2'-[1,3]диоксолан]-2-ил)-2-оксоциклододеканкарбоксилат (**5a,b**), этил 1-((1*S*,2*R*,3*R*,5*R*)-3-бром-6,8-диоксаспиро[бицикло[3.2.1]октан-4,2'-[1,3]диоксолан]-2-ил)-2-оксоцикло-додеканкарбоксилат (**6a,b**), этил 1-((1*S*,2*R*,3*R*,5*R*)-3-бром-4-оксо-6,8-диоксацикло[3.2.1]октан-2-ил)-2-оксоциклододеканкарбоксилат (**7a,b**). 1.50 г (3.54 ммоль) Диоксоланов **4a,b** растворяли в 10.0 мл CHCl₃, добавляли 0.68 г (4.24 ммоль) Br₂ в 1.0 мл CCl₄ и перемешивали при комнатной температуре до окончания реакции (контроль по ТСХ). Реакционную массу обрабатывали насыщенным водным раствором NaHCO₃ и экстрагировали CH₂Cl₂ (3 × 15.0 мл). Экстракт сушили CaCl₂, растворитель отгоняли, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем. Выход **5a,b** и **6a,b** 1.11 г (54%) в соотношении 1:1 и **7a,b** 0.25 г (16%).

Смесь **5a,b** и **6a,b**: Карамель, *R_f* 0.4 (EtOAc-петролейный эфир 1:3). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.20-1.64 [1.01-1.55] м (16H, CH₂, OEt), 2.12-2.34 [2.11-2.35] м (3H, H^{3'B}, H^{4'A}, H^{11'B}), 2.41-2.50 [2.42-2.52] м (1H, H^{11'A}), 2.91-3.00 [2.92-3.01] м (1H, H^{3'A}), 3.14 д (1H, H², ³J_{2,3} 4.3 Гц) [3.19 д (1H,

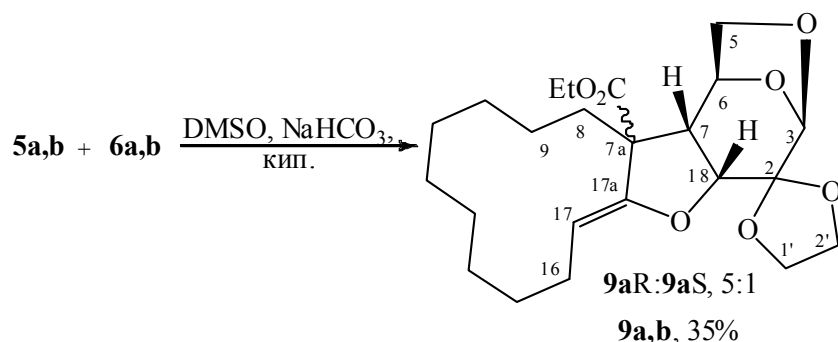


Схема 5

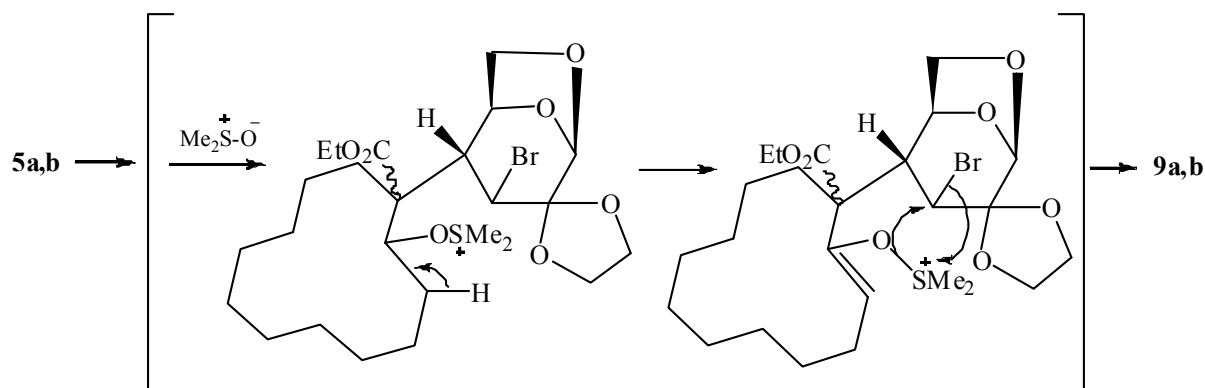


Схема 6

H^2 , $^3J_{2,3}$ 5.7 Гц], 3.88-4.30 [3.92-4.32] м (9H, H^3 , H^{7A} , H^{7B} , $H^{1'A}$, $H^{1'B}$, $H^{2'A}$, $H^{2'B}$, OEt), 4.73 [4.78] д (1H, H^1 , $^3J_{1,7B}$ 5.0 Гц), 4.79-4.82 [4.80-4.83] м (1H, $H^{12'}$), 5.05 [5.04] с (1H, H^5). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м.д.: 13.76 [13.70] (OEt), 21.79 [20.55] (C^4), 22.34 [22.79], 23.26 [23.37], 24.18 [24.33], 24.74 [24.61], 25.17 [26.61], 27.02 [27.70] (CH_2), 29.33 [29.76] (C^{11}), 34.23 [34.10] (C^3), 48.72 [50.24] (C^3), 48.86 [51.18] (C^2), 50.95 [51.02] ($C^{12'}$), 61.94 [61.95] (OEt), 65.21 [65.33], (CH_2O), 66.34 [66.35], (CH_2O), 67.07 [66.79] ($C^{2'}$), 70.08 [70.97] (C^7), 73.93 [73.05] (C^1), 101.63 [101.42] (C^5), 103.43 [104.17] (C^5), 171.19 [169.65] (O=C=O), 207.51 [202.22] ($C=O$).

7a,b: Карамель, R_f 0.6 (EtOAc-петролейный эфир 1:3). Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 1.00-1.47 [0.98-1.45] м (15H, CH_2), 1.21 [1.20] т (3H, OEt, ^3J 7.1 Гц), 2.09-2.20 [2.08-2.19] м (3H, $H^{3'B}$, $H^{3'A}$, $H^{4'A}$), 2.25 [1.96] д.т (1H, $H^{12'B}$, $^2J_{12'B,12'A}$ 18.0, $^3J_{12'B,11'A}$ 2.7, $^3J_{12'B,11'B}$ 2.7 Гц), 2.88 [2.56] д.д.д. (1H, $H^{12'A}$, $^2J_{12'A,12'B}$ 18.0, $^3J_{12'A,11'B}$ 11.5, $^3J_{12'A,11'A}$ 1.8 Гц), 3.23 [3.26] с (1H, H^2), 3.88-3.94 [4.11-4.14] м (1H, OEt), 4.23-4.29 [4.14-4.19] м (1H, OEt), 4.41 [4.50] с (1H, H^3), 4.64 [4.59] д (1H, H^{7A} , $^2J_{7A,7B}$ 7.6 Гц), 4.68 [4.62] д (1H, H^1 , $^3J_{1,7B}$ 6.0 Гц), 5.18 [5.25] с (1H, H^5). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м.д.: 13.48 [13.34] (OEt), 18.38 [18.63], 21.31 [21.32], 21.35 [21.36], 21.56 [21.67], 22.49 [22.79], 23.07 [23.47], 26.14 [26.13], 26.26 [26.62], (CH_2), 28.62 [28.61] (C^3), 34.23 [34.54] ($C^{12'}$), 40.97 [41.35] (C^3), 49.63 [48.70] (C^2), 62.27 [63.15] (OEt), 66.48 [67.46] ($C^{2'}$), 67.19 [67.45] (C^7), 71.99 [71.80] (C^1), 100.65 [100.75] (C^5), 170.88 [170.20] (O=C=O), 193.55 [193.39] ($C^4=O$), 205.18 [197.87] ($C^1=O$).

Этил-1-((1S,2R,5R)-4-(2-гидроксиэтокси)-6,8-диоксацикло[3.2.1]окт-3-ен-2-ил)-2-оксоциклодеканкарбоксилат (8a,b). а) К раствору смеси дибромидов 0.15 г (0.29 ммоль) **5a,b** и **6a,b** в 5.0 мл EtOAc:EtOH (приготовленного из 1.5 мл EtOAc и 10.0 мл EtOH) добавляли 0.095 г (1.45 ммоль) Zn (пыль), 0.107 г (0.29 ммоль) Bu_4NI . Полученную смесь облучали ультразвуком до окончания реакции (контроль по ТСХ). Затем реакционную массу отфильтровывали на фильтре Шотта, растворитель отгоняли, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем. Выход 0.11 г (80%) в соотношении 2'R:2'S = 4:1.

б) К раствору смеси дибромидов 0.15 г (0.29 ммоль) **5a,b** и **6a,b** в 3.0 мл $PrOH:H_2O$ (приготовленного из 2.8 мл $PrOH$ и 0.2 мл H_2O) добавляли 0.20 г (3.0 ммоль) Zn (предварительно откачанного на вакуум-насосе при нагревании с целью удаления остатков воды). Полученную смесь кипятили до окончания реакции (контроль по ТСХ). Затем реакционную массу отфильтровывали на фильтре Шотта, растворитель отгоняли, остаток

хроматографировали на колонке с силикагелем. Выход 0.098 г (80%) в соотношении 2'R:2'S = 4:1. Маслообразное вещество. R_f 0.2 (петролейный эфир: EtOAc, 2:1). $[\alpha]_D^{24} = +51^\circ$ (с 0.9, $CHCl_3$). Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 0.91-1.48 [0.82-1.45] м (15H, CH_2), 1.18 [1.22] т (3H, OEt, ^3J 7.1 Гц), 2.03-2.13 [1.85-2.10] м (2H, $H^{3'B}$, $H^{4'A}$), 2.21 [2.06] д.т (1H, $H^{3'A}$, $^2J_{3'A,3'B}$ 14.0, $^3J_{3'A,4'A}$ 6.0, $^3J_{3'A,4'B}$ 6.0 Гц), 2.33 [2.52] д.т (1H, $H^{12'B}$, $^2J_{12'B,12'A}$ 18.4, $^3J_{12'B,11'A}$ 3.0, $^3J_{12'B,11'B}$ 3.0 Гц), 2.68 [2.73] д (1H, H^2 , $^3J_{2,3}$ 4.3 Гц), 2.76 [2.86] д.д.д. (1H, $H^{12'A}$, $^2J_{12'A,12'B}$ 18.4, $^3J_{12'A,11'B}$ 11.9, $^3J_{12'A,11'A}$ 2.0 Гц), 3.54 [3.56] д (1H, H^{7B} , $^2J_{7B,7A}$ 7.2 Гц), 3.68-3.83 [3.67-3.81] м (3H, CH_2O), 3.99-4.10 [3.97-4.08] м (2H, OEt), 4.15-4.24 [4.16-4.26] м (1H, CH_2O), 4.43 [4.28] д (1H, H^3 , $^3J_{3,2}$ 4.3), 4.63 [4.58] д (1H, H^1 , $^3J_{1,7A}$ 6.1), 5.15 [5.13] с (1H, H^5). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м.д.: 13.88 [13.79] (OEt), 18.76 [18.97], 21.52 [21.71], 21.72 [21.94], 21.79 [22.12], 22.68 [22.85], 23.33 [23.60], 26.30 [26.42], 26.63 [26.83], (CH_2), 28.92 [29.37] (C^3), 34.92 [35.23] ($C^{12'}$), 41.14 [40.35] (C^2), 60.89 [61.60], (CH_2O), 61.19 [60.38] (OEt), 65.28 [64.82] ($C^{2'}$), 67.91 [68.26] (C^7), 68.45 [67.91], (CH_2O), 71.52 [73.83] (C^1), 90.84 [87.29] (C^3), 97.49 [97.08] (C^5), 153.42 [155.99] (C^4), 171.13 [170.71] (O=C=O), 206.57 [208.37] ($C=O$). Масс-спектр, m/z : 425 $[MH]^+$. Найдено, %: С 65.10, Н 8.56. $C_{23}H_{36}O_7$. Вычислено, %: С 65.07, Н 8.55.

Этил(1R,15R,16R,19S)-15-(2-гидроксиэтокси)-14,17,21-триоксатетрацикло[13.4.1.116.19.-02,13]геникоз-12-ен-2-карбоксилат (9a,b). К 0.15 г (0.29 ммоль) смеси дибромидов **5a,b** и **6a,b** в 5.0 мл DMSO добавили 0.025 г (0.29 ммоль) $NaHCO_3$ и полученную суспензию кипятили в течение 2 ч до исчезновения исходных реагентов (контроль по ТСХ). Затем реакционную массу обработали насыщенным водным раствором NaCl, продукты реакции экстрагировали Et_2O (3×7.0 мл), экстракт сушили $MgSO_4$, концентрировали на ротаторном испарителе, остаток хроматографировали на силикагеле. Выход 0.044 г (35%) енолэфиров в соотношении **7aR:7aS** = 5:1. Белые кристаллы, $T_{пл}$ 109 °С, $[\alpha]_D^{24} = -18^\circ$ (с 1.0, $CHCl_3$). R_f 0.3 (EtOAc-петролейный эфир 1:3). Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 1.13-1.50 [1.12-1.51] м (14H, CH_2), 1.28 [1.25] т (3H, OEt, ^3J 7.0 Гц), 1.65 д.д. (1H, H^{8B} , $^2J_{8B,8A}$ 14.0, $^3J_{8B,9A}$ 11.0 Гц) [1.58 д.д. (1H, H^{8B} , $^2J_{8B,8A}$ 14.2, $^3J_{8B,9A}$ 9.8 Гц)], 1.85-1.91 [1.84-2.09] м (1H, H^{16B}), 2.09-2.16 [2.22-2.28] м (1H, H^{8A}), 2.41-2.48 [2.30-2.38] м (1H, H^{16A}), 2.53 [2.50] д (1H, H^7 , $^3J_{7,18}$ 8.7 Гц), 3.77 [3.79] д (1H, H^{5B} , $^2J_{5B,5A}$ 7.4 Гц), 3.82-3.87 [3.83-3.88] м (2H, H^{5A} , $H^{1'B}$), 3.90-4.02 [3.89-4.01] м (2H, $H^{2'A}$, $H^{2'B}$), 4.14-4.26 [4.13-4.25] м (3H, HOEt, $H^{1'A}$), 4.50 [4.57] д (1H, H^{18} , $^3J_{18,7}$ 8.7 Гц), 4.55 [4.54] д.д. (1H, H^{17} , $^3J_{17,16A}$ 10.5, $^3J_{17,16B}$ 5.4 Гц), 4.96 [4.98] с (1H, H^3), 5.04 [5.07] д

(^1H , H^6 , $^3J_{6,7\text{A}}$ 5.0). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 14.05 [14.19] (OEt), 20.47 [18.92], 23.23 [22.48], 23.38 [22.42], 24.13 [23.94], 24.83 [24.82], 26.77 [26.76], 26.78 [26.79], 26.81 [28.31], (CH_2), 39.27 [35.83] (C^8), 49.21 [47.29] (C^7), 55.45 [56.34] ($\text{C}^{7\text{a}}$), 61.01 [61.23] (OEt), 65.68 [65.74], (CH_2O),

66.61 [66.60], (CH_2O), 69.22 [69.28] (C^5), 71.37 [71.09] (C^6), 78.63 [79.81] (C^{18}), 101.17 [101.11] (C^{17}), 101.57 [101.47] (C^3), 103.83 [103.35] (C^2), 155.96 [156.14] ($\text{C}^{17\text{a}}$), 172.03 [172.23] ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр, m/z : 423 [MH] $^+$. Найдено, %: С 65.42, Н 8.09. $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_7$. Вычислено, %: С 65.38, Н 8.11.

Литература

1. Faulkner D.J. Marine natural products // *Nat. Prod. Rep.*– 1986.– V.3.– Pp.1-34.
2. Faulkner D.J. Marine natural products: metabolites of marine invertebrates // *Nat. Prod. Rep.*– 1984.– V.1.– Pp.551-598.
3. Guella G., Mancini I., Guerriero A., Pietra F. New Furano-sesquiterpenoids from mediterranean sponges // *Helv. Chim. Acta.*– 1985.– V.68.– Pp.1276-1282.
4. Guella G., Guerriero A., Pietra F. Sesquiterpenoids of the Sponge *Dysidea fragilis* of the North-Brittany Sea // *Helv. Chim. Acta.*– 1985.– V.68.– Pp.39-48.
5. Suzuki T., Suzuki M., Furusaki A., Matsumoto T., Kato A., Imanaka Y., Kurosawa E. Teurilene and thyriferyl 23-acetate, meso and remarkably cytotoxic compounds from the marine red alga *laurencia obtuse* (Hudson) lamouroux // *Tetrahedron Lett.*– 1985.– V.26.– Pp.1329-1332.
6. Pathirana Ch., Andersen R.J. Diterpenoids from the brown alga *Dictyota binghamiae* // *Can. J. Chem.*– 1984.– V.62.– Pp.1666-1671.
7. Bernardelli P., Paquette L.A. Survey of oxygenated 2,11-cyclized cembranoids of marine origin // *Heterocycles.*– 1998.– V.49.– Pp.531-556.
8. Халилова Ю.А., Спирихин Л.В., Салихов Ш.М., Валеев Ф.А. Элеутезиды и их оксааналоги V. Лактоны среднего и большого размера циклов на основе левоглюкозенона // *ЖОрХ.*– 2014.– Т.50, №1.– С.125-135.
9. Faizullina L.Kh., Khalilova Yu.A., Valeev F.A. Intramolecular aldol condensation of Michael adduct levoglucosenone and cyclododecanone // *Mendeleev Commun.*– 2021.– V.31.– Pp.493-494.
10. Файзуллина Л.Х., Галимова Ю.С., Салихов Ш.М., Валеев Ф.А. Аддукты Михаэля левоглюкозенона с α -карбэтокси- и α -нитроциклододеканонами: их превращение в хиральные макролиды // *ХГС.*– 2020.– Т.56.– С.1434-1439.
11. Cambie R., Gallagher R.T. Chemistry of the podocarpaceae – XVI: Heterolytic fragmentation of 6 α -bromo-7-oxototarol // *Tetrahedron.*– 1968.– V.24.– Pp.4631-4640.
12. Koryta J., Vavricka S. Influence of adsorption of tetrabutylammonium ion on the discharge of zinc ion // *J. Electroanal. Chem.*– 1965.– V.10.– Pp.451-456.
13. Han B. H., Boudjouk Ph. Organic sonochemistry. Ultrasound-promoted reaction of zinc with alpha, alpha'-dibromo-*o*-xylene. Evidence for facile generation of *o*-xylylene // *J. Org. Chem.*– 1982.– Pp.751-752.
14. Petrier Ch., Luche J-L., Dupuy C. Ultrasound in organic synthesis 6. An easy preparation of organozinc reagents and their conjugate addition to α -enones // *Tetrahedron Lett.*– 1984.– V.25.– Pp.3463-3466.
15. Nogi K., Fujihara T., Terao J., Tsuji Ya. Carboxyzincation employing carbon dioxide and zinc powder: cobalt-catalyzed multicomponent coupling reactions with alkynes // *J. Amer. Chem. Soc.*– 2016.– V.138.– №17.– Pp.5547-5550.

References

1. Faulkner D.J. [Marine natural products]. *Nat. Prod. Rep.*, 1986, vol.3, pp.1-34.
2. Faulkner D.J. [Marine natural products: metabolites of marine invertebrates]. *Nat. Prod. Rep.*, 1984, vol.1, pp.551-598.
3. Guella G., Mancini I., Guerriero A., Pietra F. [New Furano-sesquiterpenoids from mediterranean sponges]. *Helv. Chim. Acta.*, 1985, vol.68, pp.1276-1282.
4. Guella G., Guerriero A., Pietra F. [Sesquiterpenoids of the Sponge *Dysidea fragilis* of the North-Brittany Sea]. *Helv. Chim. Acta.*, 1985, vol.68, pp.39-48.
5. Suzuki T., Suzuki M., Furusaki A., Matsumoto T., Kato A., Imanaka Y., Kurosawa E. [Teurilene and thyriferyl 23-acetate, meso and remarkably cytotoxic compounds from the marine red alga *laurencia obtuse* (Hudson) lamouroux]. *Tetrahedron Lett.*, 1985, vol.26, pp.1329-1332.
6. Pathirana Ch., Andersen R.J. [Diterpenoids from the brown alga *Dictyota binghamiae*]. *Can. J. Chem.*, 1984, vol. 62, pp. 1666-1671.
7. Bernardelli P., Paquette L.A. [Survey of oxygenated 2,11-cyclized cembranoids of marine origin]. *Heterocycles*, 1998, vol.49, pp.531-556.
8. Khalilova Yu.A., Spirikhin L.V., Salikhov Sh.M., Valeev F.A. [Eleuthesides and their snalogs: V. Medium-snd large-ring lactones based on levoglucosenone]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2014, vol.50, no.1, pp.117-127.
9. Faizullina L.Kh., Khalilova Yu.A., Valeev F.A. [Intramolecular aldol condensation of Michael adduct levoglucosenone and cyclododecanone]. *Mendeleev Commun.*, 2021, vol.31, pp.493-494.
10. Faizullina L. Kh., Galimova Yu. S., Salikhov Sh. M., Valeev F. A. [Michael adducts of levoglucosenone with α -ethoxycarbonyl- and α -nitrocyclododecanones: transformation into chiral macrolides]. *Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedineniy* [Chem. Heterocycl. Compd.], 2020, vol.56, pp.1434-1439.
11. Cambie R. C., Gallagher R. T. [Chemistry of the podocarpaceae – XVI: Heterolytic fragmentation of 6 α -bromo-7-oxototarol]. *Tetrahedron*, 1968, vol.24, pp.4631-4640.
12. Koryta J., Vavricka S. [Influence of adsorption of tetrabutylammonium ion on the discharge of zinc ion]. *J. Electroanal. Chem.*, 1965, vol.10, pp.451-456.
13. Han B. H., Boudjouk Ph. [Organic sonochemistry. Ultrasound-promoted reaction of zinc with alpha, alpha'-dibromo-*o*-xylene. Evidence for facile generation of *o*-xylylene]. *J. Org. Chem.*, 1982, pp.751-752.
14. Petrier Ch., Luche J-L., Dupuy C. [Ultrasound in organic synthesis 6. An easy preparation of organozinc reagents and their conjugate addition to α -enones]. *Tetrahedron Lett.*, 1984, vol.25, pp.463-466.
15. Nogi K., Fujihara T., Terao J., Tsuji Ya. [Carboxyzincation employing carbon dioxide and zinc powder: cobalt-catalyzed multicomponent coupling reactions with alkynes]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, vol.138, pp.5547-5550.

Я. О. Шабловский (к.ф.-м.н., доц.)

НЕТЕРМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В МИКРОВОЛНОВОЙ ХИМИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

Гомельский государственный технический университет имени П.О.Сухого, кафедра физики
Республика Беларусь, 246746, г. Гомель, пр. Октября, 48; e-mail: ya.shablowsky@yandex.ru

Ya. O. Shablowsky

NONTHERMAL EFFECTS IN MICROWAVE CHEMISTRY OF HETEROGENEOUS SYSTEMS

*Sukhoi State Technical University of Gomel**48, Prospect Octiabrya Str., 246029, Gomel, Republic of Belarus; e-mail: ya.shablowsky@yandex.ru*

Выявлены возможности динамического контроля гетерогенных реакций посредством воздействия микроволнового электромагнитного поля на реакционную смесь. Показано, что в зависимости от компонентного состава реакционной смеси такое воздействие способно благоприятствовать термодинамически разрешенному процессу либо обусловить нелинейное и/или бифуркативное течение процесса. Особое внимание уделено гетерогенным реакциям с участием благородных металлов. Определены режимы для микроволновой обработки осмийсодержащего сырья и для СВЧ-активации растворения высокодисперсного золота.

Ключевые слова: благородные металлы; гетерогенная реакция; динамический контроль реакции; микроволновая обработка; микроволновая химия.

Динамический контроль химических реакций, обеспечиваемый воздействием микроволнового (СВЧ) электромагнитного поля на реакционную смесь, убедительно доказал свою эффективность¹⁻³, в том числе по результатам целевого сравнения^{1, 3, 4} синтезов, инициируемых термической и микроволновой активацией. Преимущества последней при осуществлении некоторых реакций столь значительны, что позволяют говорить о микроволновом катализе⁵. Вместе с тем, возможности микроволновой химии пока недооценены. Многие авторы рассматривают микроволновую обработку реакционной смеси не как инструмент динамического контроля целевого процесса, а лишь как альтернативу тепловому нагреву⁶. В силу этого обстоятельства приоритетным направлением исследований считается обеспечение управляемости СВЧ нагрева, в то время

New possibilities for controlling reactions arise when a heterogeneous reaction mixture is being processed in high-frequency electric field. Processing like that is able both to facilitate the thermodynamically allowed process and to induce nonlinearity or bifurcation of the process in the microwave field. Special attention is paid to heterogeneous reactions providing extraction of noble metals from acid-resistant raw materials. Regimes of microwave-assisted osmium extraction are determined. To carry out microwave-activated gold dissolving we propose to activate preferential oxidizing by UHF-processing for the pulp being in the regime of dispersed electric break-through.

Key words: dynamically controlled reaction; heterogeneous reaction; microwave processing; microwave chemistry; noble metals.

как нетермические эффекты микроволновой химии мало изучены. Настоящая работа нацелена на частичное восполнение этого пробела.

Теоретический анализ

Первичный результат воздействия микроволнового поля на вещество определяется диэлектрическим поглощением в этом веществе¹. Руководствуясь этим, для оценки характера процесса, индуцируемого микроволновым полем в данной химической системе, введем параметр микроволновой активации

$$\xi = \sum_{l=1}^n \nu_l a_l, \quad (1)$$

где ν – число молей вещества;
 a – коэффициент поглощения вещества.

Существенно, что сумма (1) – алгебраическая: слагаемые, относящиеся к реагентам, должны

Дата поступления 15.08.22

учитываться с положительным знаком, а слагаемые, относящиеся к продуктам реакции, должны учитываться с отрицательным знаком. В общем случае, параметр ξ зависит не только от температуры и частоты (дисперсия коэффициентов поглощения), но и от времени (расход реагентов и накопление продуктов реакции).

Отрицательность параметра ξ указывает на то, что в данной химической системе индуцируемый микроволновым полем процесс протекает немонотонно и/или бифуркативно. Последнее имеет место, когда продукты конкурентных реакций значительно различаются по своим поглощательным свойствам. Именно это различие позволило авторам ⁷ подавить нежелательное окисление ионов Sn^{2+} до Sn^{4+} при получении SnO , проводя микроволновую обработку реакционной смеси. Не менее интересное проявление СВЧ-индуцированной химической бифуркативности – способность микроволнового поля частотой 35 ГГц индуцировать полиморфные превращения в кислом сульфате аммония $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ при температурах 222 и 242 К ⁸. Немонотонность протекания химической реакции в микроволновом поле наблюдали авторы ⁹. Проведенное ими экспериментальное изучение гидролиза ацетоуксусного эфира продемонстрировало способность микроволнового воздействия вызывать инверсию химической реакции ^{*}).

Положительность параметра ξ означает, что микроволновая обработка благоприятствует протеканию термодинамически разрешенного процесса. Случай $\xi > 0$ имеет место, если микроволновое излучение поглощают преимущественно реагенты, и реализуется «автоматически», если продукты реакции удаляются из реакционной смеси. Также случай $\xi > 0$ охватывает физические трансформации вещества в микроволновом поле – сушку, регенерацию сорбентов и т.п.

С повышением частоты усиливается не только интенсивность микроволнового воздействия, но и его пространственная неоднородность, чреватая перегревом наружных слоев обрабатываемого вещества. Это затруднение пытаются преодолеть двумя путями: оптимизацией геометрии облучения (что крайне сложно технически) либо разбавлением реакционной смеси матричным или «буферным» компонентом, поглощательная способность которого мало зависит от протекающих в микроволновом реакторе процессов. Между тем, если речь идет о гетерогенных реакциях, то на-

много более эффективной представляется корректировка рабочей частоты f микроволнового поля с целью приведения величины f в соответствие с гранулометрическим составом твердых реагентов.

Чтобы осуществить такой подбор частоты, достаточно учесть, что электромагнитная волна проникает в диэлектрик на глубину, приблизительно равную

$$\tilde{\delta} = \frac{c}{\pi f \sqrt{2\varepsilon'(\sqrt{1 + \tan^2 \Delta\varphi} - 1)}} \quad (2)$$

где c – скорость волны;

ε – вещественная часть диэлектрической проницаемости;

$\Delta\varphi$ – угол диэлектрических потерь.

В силу этого обстоятельства характерный размер r зерен исходного вещества в микроволновом реакторе должен удовлетворять требованию

$$r \leq \tilde{\delta} \quad (3)$$

еще большее расширение практических возможностей микроволновой химии достигается, если, помимо частоты поля, варьировать форму его волны. Обычно *a priori* полагают, что в микроволновом реакторе действуют плоские поперечные электромагнитные волны. В действительности электромагнитные волны также могут быть циркулярными, и в этом случае микроволновое воздействие на реакционную смесь позволит осуществить асимметрический синтез – стереоселективное получение энантиомерных форм продукта реакции (например ¹⁰).

Известно, что для такой селекции в реакционной системе должен действовать какой-либо хиральный агент, способный индуцировать стабильную асимметричность в конфигурации атомов, образующих молекулу продукта реакции. Исторически первым в арсенал органической химии вошел частичный асимметрический синтез – стереоселекция энантиомеров за счет использования хиральной реакционной среды или гиротропного катализатора (например, монокристаллического кварца) либо за счет особого сочетания реагентов. На современном этапе особую актуальность приобрел абсолютный асимметрический синтез – стереоселективное получение энантиомерных форм продукта реакции без введения в реакционную систему асимметрических веществ.

Энантиомерность продукта реакции определяется наличием в его молекулярной структуре инвариантности не только по отношению к инверсии пространства, но и по отношению к инверсии

^{*}) При этом сами авторы ⁹ расценили обнаруженное ими явление не как эффект микроволновой химии, а как феномен кооперативной когерентной динамики надмолекулярной структуры воды.

переноса; последнюю часто называют инверсией времени, что не вполне корректно. В работе ¹¹ подчеркивалось: т.к. правый и левый энантиомеры изоэнергетичны, каждый из них превращается в свою хиральную противоположность при инверсии пространства, но не при инверсии переноса, сочетаемой с 180-градусным пространственным поворотом (C_2 -поворотом). Это означает, что для осуществления абсолютного асимметрического синтеза реакционная смесь должна находиться в хиральном силовом поле, представляющим собой сочетание градиентного поля с электрическим полем, вращающимся вокруг оси градиента.

Такое требование выполняется при прохождении циркулярно поляризованной СВЧ волны через жидкую диэлектрическую реакционную смесь. В самом деле, в жидкой (т.е. изначально изотропной) среде проходящий поток микроволнового излучения из-за интенсивного поглощения приобретает градиентный характер, а круговая поляризация напряженности поперечного электрического поля в волновом потоке довершает создание динамической хиральности в реакционной смеси, активируемой этим же потоком.

Микроволновая химия водных систем

В обычном состоянии вода обладает трехмерной надмолекулярной структурой, особенностями которой обусловлены специфические свойства воды ¹². В частности, вода имеет высокую диэлектрическую проницаемость, и естественно ожидать, что именно ею будет преимущественно определяться результат микроволновой обработки водной системы. Вопреки этому, в гетерогенных системах при соотношении фаз Т:Ж ≥ 1 вода находится в квазинизкоразмерных состояниях – квазиодномерном (квазицилиндрическом) и квазидвумерном (квазиплоском и квазисферическом).

В таких состояниях образование надмолекулярной структуры заведомо подавлено, вследствие чего подавлена ориентационная дипольная поляризуемость молекул воды. Это, в свою очередь, означает, что диэлектрический отклик воды, заключенной в микрообластях гетерогенной системы, существенно отличается от диэлектрического отклика свободной воды. Проведенные под руководством автора измерения диэлектрических характеристик воды в квазиплоском, квазицилиндрическом и квазисферическом состоянии показали: в микроволновом диапазоне частот ($f=300$ МГц÷300 ГГц) у воды в квазинизкоразмерном состоянии

$$\varepsilon' \approx 2.05 \div 2.20,$$

т.е. ниже, чем у типичных твердых изоляторов, а диэлектрические потери, описываемые эмпирической зависимостью

$$\log(\operatorname{tg} \Delta \varphi) \approx 5.251 - 5.276,$$

сравнимы с диэлектрическими потерями в фарфоре. В силу отмеченных особенностей вода, заключенная в микрообластях гетерогенной системы сложного состава, способна нивелировать перепады диэлектрических свойств у компонентов этой системы и тем самым сгладить неравномерности микроволнового нагрева. Другими словами, нахождение водной фракции гетерогенной системы в квазинизкоразмерном состоянии производит тот же эффект, что и разбавление реакционной смеси матричным («буферным») компонентом.

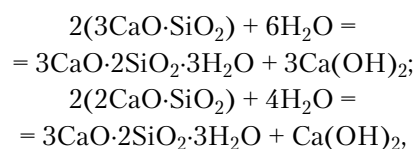
Высокая продуктивность микроволновой сушки обусловлена именно описанным эффектом диэлектрического нивелирования. Очевидно, что микроволновую сушку можно совместить с микроволновым синтезом. В качестве иллюстрации такого совмещения рассмотрим динамический контроль реакций в водно-цементных системах, для которых принципиальное значение имеет не только химический состав продукта, но и его структурные особенности.

Поскольку микроволновая обработка сопровождается разогревом, ее действие симбатно саморазогреву водно-цементной смеси в результате гидратации. Наши измерения в ячейках, моделирующих квазинизкоразмерные состояния воды, показали: микроволновой нагрев воды, замкнутой в квазинизкоразмерных полостях, снижает ее водородный показатель, причем имеет место эмпирическая зависимость

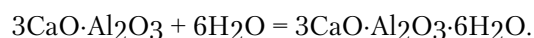
$$\text{pH} \approx \frac{1}{0.1316 + 1.1167 \cdot 10^{-3} t^{0.737}},$$

где $15^\circ\text{C} \leq t \leq 95^\circ\text{C}$.

Снижение pH ускоряет реакции гидратации трехкальциевого и двухкальциевого силикатов:



благодаря чему уменьшается «отставание» кристаллизации алитовой и белитовой фаз цементного камня от гидратации трехкальциевого алюмината



Это существенно повышает однородность цементного камня, т.е. его прочность. Аналогичный эффект достигается при микроволновой обработке глиноземистого цемента. Индуцированное этой обработкой снижение рН интенсифицирует гидратацию, ускоряя выделение аморфного гидроксида алюминия в различных основных формах и экстрагирование оксида кальция из гидратных алюминатов в воду затворения с образованием $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Микроволновая обработка минеральных пульп

При повышенных частотах, особенно для веществ с высокой диэлектрической проницаемостью, соотношение (3) может оказаться нарушенным. Возникающий в этом случае режим позволяет проводить эффективную микроволновую обработку минеральных пульп, содержащих кислотоупорные компоненты.

В частности, переход в такой режим создает новый путь для получения осмия – наиболее трудноизвлекаемого платиноида. В промышленной практике осмиевый концентрат получают двумя путями¹³: из растворов очистки газов обжиговых и плавильных печей либо из дисперсной фазы побочных продуктов переработки сульфидных руд (анодные шламы, пыли газовых фильтров, послеэкстракционные межфазные суспензии, побочные осадки маточных растворов).

Первый путь в его традиционном исполнении сопряжен с очень большими потерями осмия из-за использования серной кислоты для улавливания осмийсодержащих возгонов при утилизации технологических газов¹⁴. В связи с этим авторы¹⁴ заключили, что осмий предпочтительно извлекать из твердых остатков от переработки сульфидных руд. Между тем, осмийсодержащие возгоны способны служить богатым сырьем для промышленного получения осмия, если улавливать эти возгоны насыщенным раствором сернистого газа SO_2 в холодной воде (от 0 °С). Высокая эффективность такого улавливания обеспечивается спецификой температурного поведения реакционной смеси

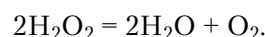


Нами установлено: понижение температуры смещает равновесие этой реакции вправо, а сама реакция протекает в прямом направлении только при температурах ниже 403 °С. Т.к. с понижением температуры симбатно увеличивается растворимость сернистого газа в воде, в холодном сернис-

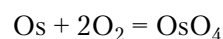
то-водном растворе осмий, возгоняющийся в форме оксида осмия(VIII), будет накапливаться в форме нелетучего и химически инертного оксида осмия(IV), из которого металлический осмий легко выделить¹⁵.

Второй путь вариативен сообразно формам нахождения осмия в имеющемся сырье. Технология переработки сырья, содержащего осмий в форме диоксида OsO_2 , описана в работе¹⁵. В анодных шламах медного и никелевого производства осмий содержится в рентгеноаморфной металлической форме, а пыли систем газоочистки наряду с металлическим осмием содержат конденсат его высшего оксида OsO_4 ¹⁶. Получение осмиевого концентрата из таких видов сырья способна обеспечить двухступенчатая микроволновая обработка с сернисто-водным улавливанием возгоняющегося оксида осмия(VIII).

Вначале осмийсодержащее сырье подвергают «сухой» микроволновой обработке для отгонки уже имеющегося в нем оксида OsO_4 . После этого твердый остаток смешивают в соотношении $0.4 \leq T:Ж \leq 0.5$ с водой, содержащей 30–40 % мас. пероксида водорода, и подвергают микроволновой обработке полученную пульпу. Из-за высокой диэлектрической проницаемости жидкой фазы^{*)} в ее поверхностном слое возникает локальный перегрев, обеспечивающий протекание реакции



Распадающаяся молекула H_2O_2 отщепляет кислород в атомарном состоянии¹⁷, благодаря чему на поверхности твердой фазы пульпы происходит интенсивное окисление



с возгонкой образующегося оксида осмия(VIII), улавливаемого в холодном сернисто-водном растворе.

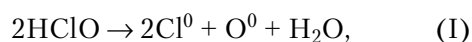
Обычно микроволновой обработке подвергают только реакционные смеси, не содержащие высокопроводящих и в особенности металлических компонентов во избежание возникновения в обрабатываемой системе электрических разрядов. Между тем, электромагнитная СВЧ обработка в режиме электрических микропробоев позволяет решить проблему неизвлекаемости тонкого и в особенности «плавучего» (чешуйчатого) золота. Обсудим эту возможность. Речь идет о высокодисперсном золоте, которое благодаря своей тонкочешуйчатой форме удерживается силой поверхностного натяжения и теряется при отделении шлихового золота промыванием. По мере истощения россыпных месторождений указанная проблема неуклонно обострялась. В связи с этим уже к середине прошлого века были пересмотрены

^{*)} По данным¹⁷, 30–40%-ный водный раствор пероксида водорода имеет диэлектрическую проницаемость ~120.

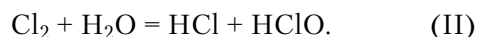
оценки рентабельности промышленного извлечения золота, вкрапленного в сульфидные минералы; типичный пример – месторождения Учалинского района Башкирии, содержащие золото не только в свободном состоянии, но и в сростках с сульфидами¹⁸.

Практика показывает¹⁹, что попытки искусственно повысить гравиконтрастность тонкого золота (например, применяя пенную флотацию либо контролируя поверхностное натяжение промывной жидкости) неизменно заводят в тупик. Следовательно, в основе переработки сырья с высокодисперсной фракцией золота должно быть не «физическое», а «химическое» концентрирование золота в жидкости с предварительным растворением золотого сырья.

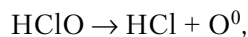
С технологической точки зрения наиболее предпочтительно концентрирование золота в форме хлорида золота(III) AuCl_3 , который можно получить прямым растворением золота в хлорной воде²⁰. Золото окисляется атомарным хлором, образующимся в результате распада хлорноватистой кислоты



которая, в свою очередь, является продуктом гидролиза хлора:



В обычных условиях скорость растворения золота в хлорной воде очень мала, т.к. распад (I) подавляется конкурентным распадом



сдвигающим влево равновесие первичной реакции (II).

Для преодоления этих неблагоприятных обстоятельств микроволновая обработка золото-

содержащей пульпы, насыщенной хлорной водой, должна обеспечить возникновение в обрабатываемом объеме электрических микропробоев. Очевидно, что перенос заряда токами пробоя происходит по траекториям, состоящим из участков с минимальным электрическим сопротивлением. Благодаря этому все чешуйки золота неизбежно попадают в каналы электрических разрядов, за счет чего, во-первых, повышается химическая активность золота, а во-вторых, происходит его разогрев. Гидролиз хлора эндотермичен, поэтому повышение температуры сдвигает равновесие (II) вправо, подкисляя раствор и тем самым обеспечивая преобладание распада (I). В результате в пульпе образуется хлорид золота(III) AuCl_3 . При этом балластная минеральная фаза окисляется атомарным кислородом O^0 , не участвующим в процессе окисления золота: энергия Гиббса оксида Au_2O_3 положительна, поэтому образование оксида золота из простых веществ термодинамически невозможно.

При технической реализации необходимо учесть два обстоятельства.

Во-первых, электрическая прочность воды превосходит электрическую прочность горных пород и жидких электролитов²¹. С учетом этого фактора, действующее значение напряженности электрического поля при осуществлении вышеописанной микроволновой обработки должно составлять ~ 10 кВ/см.

Во-вторых, эффективное сечение канала электрического пробоя зависит от частоты пробивного напряжения. В обсуждаемом случае поперечный размер этого канала должен равняться среднему размеру частиц дисперсной фазы золота. Рассчитанная нами номограмма для выбора частоты f электрического поля при микроволновой обработке золотосодержащей пульпы приведена на рис. 1.

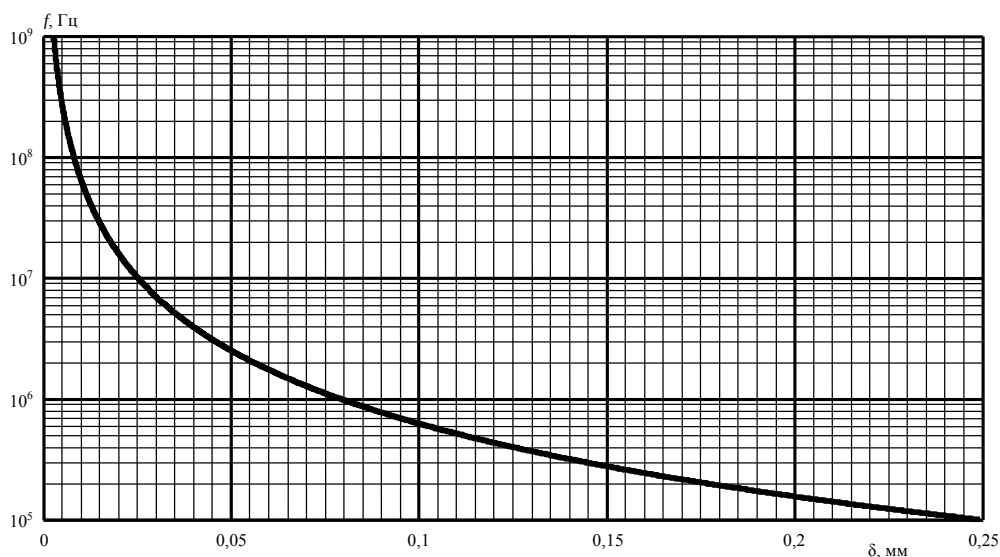


Рис. 1. Номограмма для выбора частоты микроволновой обработки золотосодержащей минеральной пульпы

Таким образом, протеканием гетерогенной реакции в микроволновом поле можно управлять, подбирая рабочую частоту поля с учетом гранулометрического состава твердых реагентов. Для протекания реакции в нормальном режиме без перегрева поверхностных слоев должно выполняться условие (3). При необходимости растворения кислотоупорных компонентов продуктивным может оказаться проведение микроволновой обработки в «аварийных» режимах:

1) нарушение условия (3), т.е. микроволновой поверхностный перегрев – эффективный режим для окисления осмия, минимизирующий потери этого платиноида при его первичном концентрировании в ходе переработки осмийсодержащего сырья;

2) режим электрических микропробов при микроволновой обработке золотосодержащей пульпы, насыщенной хлорной водой, позволяет осуществить химическое концентрирование высокодисперсного золота.

Литература

1. Рахманкулов Д.Л., Бикбулатов И.Х., Шулаев Н.С., Шавшукова С.Ю. Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов. – М.: Химия, 2003. – 220 с.
2. Злотский С. С., Даминев Р.Р., Каримов О.Х., Касьянова Л.З., Каримов Э.Х. Дегидрирование изопентана на алюмохромовых катализаторах, модифицированных СВЧ-излучением. – Уфа: Нефтегазовое дело, 2016. – 90 с.
3. Шавшукова С.Ю., Вихарева И.Н., Удалова Е.А. Применение микроволнового излучения в химии полимеров // Баш. хим. журнал. – 2010. – Т.17, №2. – С.116-120.
4. Даминев Р.Р., Чанышев Р.Р., Латыпова Ф.Н., Вильданов Ф.Ш., Каримов О.Х. Особенности каталитической олигомеризации компонентов нефтезаводских и природных газов с применением СВЧ-излучения // Нефтехимия. – 2015. – Т.55, №6. – С. 539-541.
5. Казакова А.Н., Хайруллина А.Ф., Злотский С.С. Влияние микроволнового излучения на селективность замещения атомов хлора в 2-хлорметил-гем.-дихлорциклопропане // Баш. хим. ж. – 2010. – Т.17, №4. – С.16-18.
6. Ванецев А.С., Третьяков Ю.Д. Микроволновой синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов // Успехи химии. – 2007. – Т.76, №5. – С.435-453.
7. Wu D.Sh., Han Ch.Y., Wang Sh.Y. Microwave-assisted solution synthesis of SnO nanocrystallites // Materials Letters. – 2002. – V.53, №3. – Pp.155-159.
8. Бердоносков С.С. Микроволновая химия // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – Т.7, №1. – С.32-38.
9. Кондратова Е.В., Тимирязев А.В., Шипунов Б.П., Стась И.Е. Смещение равновесия химической реакции в зависимости от частоты и времени облучения ВЧ-полем // Известия Алтайского государственного университета. Химия. – 2011. – №3-1. – С. 122-125.

Диэлектрический отклик воды, заключенной в микрообластях гетерогенной системы, существенно отличается от диэлектрического отклика свободной воды, и нахождение водной фракции гетерогенной системы в квазинизкоразмерном состоянии производит при микроволновой обработке этой системы тот же эффект диэлектрического нивелирования, что и разбавление реакционной смеси матричным («буферным») компонентом.

Замена плоскопоперечной СВЧ волны циркулярной волной позволит осуществить асимметрический синтез. При прохождении циркулярно поляризованной СВЧ волны через жидкую диэлектрическую реакционную смесь поток микроволнового излучения приобретает градиентный характер, а круговая поляризация напряженности поперечного электрического поля в волновом потоке довершает создание динамической хиральности в реакционной смеси, активируемой этим же потоком.

References

1. Rahmankulov D.L., Bikbulatov I.Kh., Shulaev N.S., Shavshukova S.Yu. *Mikrovolnovoe izluchenie i intensifikatsiya khimicheskikh protsessov* [Microwave radiation and intensification of chemical processes]. Moscow, Khimiya Publ., 2003, 220 p.
2. Zlotsky S. S., Daminev R.R., Karimov O.H., Kas'yanova L.Z., Karimov E.Kh. *Degidrirovaniye izopentana na alyumokhromovykh katalizatorakh, modifitsirovannykh SVCh-izlucheniem* [Dehydrogenating isopentane on Al-Cr catalysts modified by UHF radiation]. Ufa, Neftgazovoe delo Publ., 2016, 90 p.
3. Shavshukova S. Yu., Vikhareva I.N., Udalova E.A. *Primeneniye mikrovolnovogo izlucheniya v khimii polimerov* [Application of microwave radiation in polymer chemistry]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2010, vol. 7, no.2, pp.116-120.
4. Daminev R.R., Chanyshev R.R., Latypova F.N., Vil'danov F.Sh., Karimov O.Kh. *Osobennosti kataliticheskoy oligomerizatsii komponentov neftezavodskikh i prirodnykh gazov s primeneniem SVCh-izlucheniya* [Features of catalytic oligomerization of factory's and natural gases with UHF radiation]. *Neftekhimiya* [Oil chemistry], 2015, vol.55, no.6, pp.539-541.
5. Kazakova A.N., Khairullina A.F., Zlotsky S.S. *Vliyaniye mikrovolnovogo izlucheniya na selektivnost' zameshcheniya atomov khloro v 2-khlormetil-gem.-dikhlorsiklopropane* [The influence of microwave irradiation on the selectivity of the substitution of chlorine atoms in the 2-chloromethyl-gem.-dichlorocyclopropane]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2010, vol.17, no.4, pp.16-18.
6. Vanetsev A.S., Tretyakov Yu.D. [Microwave-assisted synthesis of individual and multicomponent oxides]. *Russian Chemical Reviews*, 2007, vol.76, no.5, pp.397-413.
7. Wu D.Sh., Han Ch.Y., Wang Sh.Y. [Microwave-assisted solution synthesis of SnO nanocrystallites]. *Materials Letters*, 2002, vol.53, no.3, pp.155-159.
8. Berdonosov S.S. *Mikrovolnovaya khimiya* [Microwave chemistry]. *Sorosovskiy obrazovatel'nyi zhurnal* [Soros' educational journal], 2001, vol.7, no.1, pp.32-38.

10. Чанышева А.Р., Юсупова Ю.К., Зорин В.В. Асимметрический синтез (S)-(-)-1-(4-хлорфенил)этанола // Баш. хим. ж. – 2021. – Т.28, №2. – С.33-36.
11. Barron L.D. False chirality, absolute enantioselection and CP violation: Pierre Curie's legacy // *Magnetochemistry*. – 2020. – V.6, №1. – Pp.(5-1)-(5-12).
12. Крымский В.В., Литвинова Е.В. Электротехнологические способы изменения свойств воды // Баш. хим. ж. – 2010. – Т.17, №4. – С.93-95.
13. Amdur A., Fedorov S., Pavlov V. The reasons for the platinum losses in the metallurgical processing of copper-nickel ores // *Proceedings 29th International Conference on Metallurgy and Materials*. – Brno, Czech Republic, 2020. – Pp.930-935.
14. Баркан В.Ш., Попков Е.В., Косовер В.М., Остроброд М.Д. Распределение осмия в сернокислотном переделе медно-никелевого производства и возможности его извлечения // *Цветная металлургия*. – 1976. – №10. – С.25-27.
15. Шабловский Я.О. Магнитохимическое выделение природных изотопов ^{25}Mg , ^{235}U и ^{187}Os // *Армянский химический журнал*. – 2022. – Т.75, №1. – С.37-47.
16. Грейвер Т.И., Косовер В.М., Баркан В.Ш., Попков Е.В. Поведение спутников платины при пирометаллургической переработке медно-никелевых руд и пути их извлечения // *Цветная металлургия*. – 1976. – №3. – С.14-16.
17. Schumb W. C., Satterfield Ch. N., Wentworth R. L. *Hydrogen peroxide*. – New York: Reinhold Publishing Corporation, 1955. – 759 p.
18. Салихов Д.Н., Ковалев С.Г., Беликова Г.И., Бердников П.Г. Полезные ископаемые Республики Башкортостан (золото). Ч.1. – Уфа: Экология, 2003. – 222 с.
19. Рыбакова О.И., Шевченко Ю.С. Извлечение тонкого золота из россыпей и отвальных продуктов. – Чита: ЧитГТУ, 2003. – 188 с.
20. Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд. – Иркутск: Иргиредмет, 1999. – 342 с.
21. Малахов В. С., Каляцкий И. И., Кривко В. В. Исследование пробоя увлажненных горных пород при импульсном воздействии напряжения // *Известия Томского политехнического института*. – 1970. – Т.157. – С.196-200.
9. Kondratova E.V., Timiryazev A.V., Shipunov B.P., Stas I.E. *Smeshcheniye ravnovesiya khimicheskoy reaktsii v zavisimosti ot chastoty i vremeni oblucheniya VCH-polem* [Offset balance of the chemical reaction due to the frequency and time of exposure to high-frequency field]. *Izvestiya Altayskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimiya* [Bulletin of the Altai State University. Chemistry], 2011, no.3-1, pp.122-125.
10. Chanysheva A.R., Yusupova Yu. K., Zorin V.V. *Asimmetricheskii sintez (S)-(-)-1-(4-khlorfenil)etanola* [Asymmetric synthesis of (S)-(-)-1-(4-chlorophenyl)ethanol]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2021, vol.28, no.2, pp.33-36.
11. Barron L.D. [False chirality, absolute enantioselection and CP violation: Pierre Curie's legacy] *Magnetochemistry*, 2020, vol.6, no.1, pp.(5-1)-(5-12).
12. Krimskiy V.V., Litvinova E.V. *Elektrotekhnologicheskiye sposoby izmeneniya svoystv vody* [Electrotechnological methods of water properties changing]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2010, vol.17, no.4, pp.93-95.
13. Amdur A., Fedorov S., Pavlov V. [The reasons for the platinum losses in the metallurgical processing of copper-nickel ores]. *Proceedings 29th International Conference on Metallurgy and Materials*. Brno, 2020, pp.930-935.
14. Barkan V.Sh., Popkov E.V., Kosover V.M., Ostrobrod M.D. *Raspredelenie osmiya v sernokislotnom peredele medno-nikelevogo proizvodstva i vozmozhnosti ego izvlecheniya* [Distribution of osmium in the wastes of copper-nickel manufacturing]. *Tsvetnaya metallurgiya* [Non-ferrous metallurgy], 1976, no.10, pp.25-27.
15. Shablovsky Ya.O. *Magnitokhimicheskoye vydeleniye prirodnikh izotopov ^{25}Mg , ^{235}U i ^{187}Os* [Magnetochemical enriching in natural isotopes ^{25}Mg , ^{235}U and ^{187}Os]. *Armenyanskiy khimicheskii zhurnal* [Armenian Journal of Chemistry], 2022, vol. 75, no. 1, pp. 37-47.
16. Grejver T.I., Kosover V.M., Barkan V.Sh., Popkov E.V. *Povedenie sputnikov platiny pri pirometallurgicheskoy pererabotke medno-nikelevykh rud i puti ih izvlecheniya* [Platinum satellites in the copper-nickel ores and their extraction]. *Tsvetnaya metallurgiya* [Non-ferrous metallurgy], 1976, no.3, pp.14-16.
17. Schumb W. C., Satterfield Ch. N., Wentworth R. L. [Hydrogen peroxide]. New York, Reinhold Publishing Corporation, 1955, 759 p.
18. Salikhov D.N., Kovalev S.G., Belikova G.I., Berdnikov P.G. *Poleznyye iskopayemyye Respubliki Bashkortostan (zoloto). Ch.1* [The resources of the Bashkortostan Republic (gold) Part 1]. Ufa, Ekologiya Publ., 2003, 222 p.
19. Rybakova O.I., Shevchenko Yu.S. *Izвлечение tonkogo zolota iz rossypey i otval'nykh produktov* [Extracting thin gold from waste products]. Chita, ChitGTU Publ., 2003, 188 p.
20. Lodeyshnikov V.V. *Tehnologiya izvlecheniya zolota i serebra iz upornykh rud* [Extracting gold and silver from ores]. Irkutsk, Irgiredmet Publ., 1999, 342 p.
21. Malakhov V. S., Kalyatskiy I. I., Krivko V. V. *Issledovanie proboya uvlazhnyonnykh gornyykh porod pri impul'snom vozdeystvii napryazheniya* [Wet rocks' break-through at impulse voltage]. *Izvestiya Tomskogo politehnicheskogo instituta* [Bulletin of the Tomsk Polytechnic Institute], 1970, vol.157, pp.196-200.

И. А. Массалимов (д.т.н., проф.)^{1,2}, Р. Р. Ильясова (к.х.н., доц.)¹,
А. Г. Мустафин (д.х.н., проф., зав. каф.)¹

СРАВНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ И МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ МИКРОННЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III)

¹ Башкирский государственный университет, кафедра физической химии и химической экологии,
450074, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32; e-mail: ilyasova_R@mail.ru

² Научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста растений
Академии наук Республики Башкортостан,
лаборатория переработки минеральных ресурсов
450029, Уфа, ул. Ульяновых, 65; e-mail: ismail_mass@mail.ru

I. A. Massalimov^{1,2}, R. R. Ilyasova¹, A. G. Mustafin¹

COMPARISON OF PHYSICOCHEMICAL AND BIOLOGICAL PROPERTIES OF NANOPARTICLES AND MECHANICALLY ACTIVATED MICRON PARTICLES OF IRON (III) OXIDES

¹ Bashkir State University

32, Zaki Validi Str., 450074, Ufa, Russia; e-mail: ilyasova_R@mail.ru

² Scientific Research Technological Institute of Herbicides and Plant Growth Regulators
of the Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan,
65, Ulyanovsk Str., 450029, Ufa, Russia; e-mail: ismail_mass@mail.ru

Исследовано влияние способов активации материалов на основе оксида железа (III) на их сорбционные свойства по отношению к ионам меди (II) и биологические свойства. Установлено, что в результате интенсивной механической многократной обработки на центробежной мельнице Alpine Z-160 исходного оксида железа (III) наблюдается механическая активация микрочастиц вещества с существенными значениями микродеформаций и избыточной энтальпии, размер частиц исходного образца и полученного в результате механической активации образца Fe_2O_3 составил 5 мкм. С помощью реакции химического осаждения получены наночастицы гидратированного оксида железа в форме гетита FeOOH с размером частиц 22 нм. Сравнительный анализ исходного образца оксида железа (III), частиц механически активированного образца по сорбционной активности по отношению к ионам меди (II) показал значения степени извлечения около 56% в обоих случаях. В то же время степень извлечения ионов меди (II) наночастицами гетита составила 96%. Установлено, что все виды дисперсных частиц оксида железа (III) проявляют биологическую активность в определенном интервале концентраций и дают максимальный прирост биомассы в интервале 100–500 %. Для частиц исходного микронного Fe_2O_3 максимальный эффект роста биомассы равный 50% относительно контрольного дос-

The influence of activation methods of materials based on iron (III) oxide on its sorption properties with respect to copper (II) ions and biological properties has been investigated. It was found that as a result of intensive mechanical repeated processing of the initial iron (III) oxide at the Alpine Z-160 centrifugal mill, mechanical activation of microparticles of a substance with significant values of microdeformations and excess enthalpy was observed, the particle size of the initial sample and the resulting mechanical activation of the Fe_2O_3 sample was 5 microns. Using a chemical precipitation reaction, nanoparticles of hydrated iron oxide $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ in the form of FeOOH goethite with a particle size of 22 nm were obtained. Comparative analysis of the initial sample of iron (III) oxide, particles of the mechanically activated sample by sorption activity with respect to copper (II) ions showed values of the degree of extraction of about 56% in both cases. At the same time, the degree of extraction of copper (II) ions by goethite nanoparticles was 96%. It has been established that all types of dispersed iron (III) oxide particles are active in a certain concentration range and give a maximum increase in biomass in the range of 100–500 %. For the particles of the initial micron hematite, the maximum effect of biomass growth equal to 50% relative to the control is achieved for a concentration of 500 mg/l. At

Дата поступления 01.07.22

тигается при его концентрации 500 мг/л. В тоже время для механически активированного образца Fe_2O_3 максимальный прирост биомассы наблюдается при 120% при концентрации в пять раз меньшей. Это означает, что активированные частицы оксида железа (III) при содержании в смеси в пять раз меньшей, обеспечивают необходимое количество молекул Fe_2O_3 на поверхности зерна. Для наногетита FeOOH максимальная величина прироста биомассы, равная 150%, достигается при концентрации вещества 100 мг/г, эти значения обеспечиваются высокой удельной поверхностью, что в свою очередь проявляется в виде активности наночастиц вещества. Таким образом, активные формы оксида железа (III) можно получать либо уменьшая размеры частиц исходного вещества до наноразмеров, либо механически активируя микронные частицы, что позволяет использовать обе формы в качестве эффективных сорбентов по отношению к ионам тяжелых металлов и для предпосевной обработки семян растений.

Ключевые слова: механическая активация частиц; оксид железа (III); размер частиц; сорбция; степень дисперсности.

Известно, что свойства материалов во многом зависят от размеров их частиц. При этом увеличение удельной поверхности вещества способствует увеличению поверхностной активности, более интенсивному протеканию химических реакций, физико-химических процессов и увеличивает биологическую активность. Фактор удельной поверхности в последнее время вышел на передний план в научных исследованиях в связи с развитием нанотехнологий. Все больше внимания уделяется методам получения высокодисперсных частиц и использованию для различных практических приложений в науке и промышленности их необычных свойств: повышенной химической, каталитической, биологической активностью ¹.

Такое свойство частиц, как активность, можно изменять различными способами, в частности, с помощью механической активации в различных измельчающих устройствах, таких, как дезинтегратор, вибрационные, планетарные, центробежные мельницы и др. Механическая активация твердых тел вызывает большой интерес, поскольку структурные и энергетические изменения существенно влияют на свойства механически активированных материалов ².

Другим способом активации частиц вещества является изменение его удельной поверхности, например, в результате проведения химического синтеза высокодисперсных частиц.

Интересной задачей является сравнение физико-химических и биологических свойств одного и того же вещества как в виде наночастиц, так и в активированном микронном состоянии.

the same time, for a mechanically activated sample, the maximum increase in biomass is observed at 120% at a concentration five times lower. This means that activated hematite particles at concentrations five times lower provide the required number of hematite molecules on the grain surface. For nanogetite, the maximum biomass gain of 150% is achieved at a concentration of 100 mg/g, these values are provided by the high specific surface area of the nanoparticles of the substance. Thus, it is shown that the active forms of iron (III) oxide can be obtained either by reducing the particle size to nanoscale, or by mechanically activating micron particles, which makes it possible to use both forms in practical applications as effective sorbents and for processing for pre-sowing treatment.

Key words: degree of dispersion; iron oxide (III); mechanical activation of particles; particle size; sorption.

Во время механической активации свободная энергия материала в виде частиц увеличивается за счет роста как поверхностной свободной энергии, так и энергии объемной деформации. Согласно ³ реакционная способность системы зависит от избыточной энтальпии:

$$\Delta H_{\text{мех}} = H_m^* - H_m, \quad (1)$$

где H_m^* – свободная энтальпия механически обработанного дисперсного вещества;

H_m – свободная энтальпия того же вещества в исходном основном состоянии при температуре T .

Важнейшая термодинамическая величина – избыточная свободная энтальпия ΔH является основной количественной термодинамической характеристикой таких систем, как твердые вещества с дефектами, и являются движущей силой химических процессов твердофазного синтеза и растворения в различных средах. Величину $\Delta H_{\text{мех}}$ можно определить, проводя измерения на дериватографе или дифференциальном сканирующем калориметре.

Одним из химических соединений, привлекающих пристальное внимание ученых и технологов с точки зрения использования в дисперсном состоянии является оксид железа (III). Данное вещество в связи с его доступностью, экономичностью и относительно невысокой токсичностью представляет возможность использования его дисперсных частиц для решения широкого круга задач: очистки сточных вод, применения в качестве пигментов, биосенсоров, средств доставки лекарственных препаратов и др. Вещество обладает

значительной термической и механической устойчивостью, относительно мало подвержено влиянию влаги и углекислого газа воздуха. Интересен оксид железа (III) с точки зрения биогенных свойств входящего в его состав иона железа (III), являющегося незаменимым микроэлементом, играющем важную роль в таких метаболических процессах в живых организмах, как синтез ДНК, дыхание и фотосинтез.

Изучению влияния размера частиц иона железа (III) на его физико-химические и биологические свойства посвящено большое количество публикаций. В данной работе впервые предлагается экспериментальное сравнение сорбционных и биологических свойств дисперсных микронных частиц оксида железа (III) в форме гематита Fe_2O_3 в активированном состоянии и наночастиц вещества в форме гетита – гидратированного оксида железа (III) FeOON .

Материалы и методы исследования

Для изучения свойств микронных частиц гематита использовался оксид железа (III) в форме гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – красно-коричневый порошок с массовой долей основного вещества 98.7%, производства фирмы «ООО ХимПартнеры», г. Москва. Гематит микронного размера был получен механическим измельчением исходного вещества заводского изготовления. Наночастицы гетита были получены с помощью реакции химического осаждения.

Обработка гематита с целью получения микрочастиц проводилась в центробежной мельнице Alpine Z-160 многократной обработкой пропусканием через рабочую камеру мельницы так же, как и в ⁴, максимальная скорость соударений, реализуемая на этой мельнице, составляла 300 м/с.

Размеры частиц измеряли с помощью лазерного анализатора Shimadzu SALT 7101, позволяющего измерять распределение частиц по размерам в жидкой среде каждые 5 с в интервале от 10 нм до 300 мкм в режиме реального времени.

Методом дифференциального термического анализа (ДТА) были измерены кривые нагревания на дериватографе Q-1500 исходного и механически обработанных образцов. Для измерения на дериватографе использовались образцы массой 200 мг, измерения проводились в интервале температур от 25 до 1000 °С со скоростью нагрева 20 °С/мин.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Ultima IV Rigaku с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Основными экспериментальными данными были углы дифракции и интегральная ширина линий. В расчетах размеров бло-

ков (области когерентного рассеяния) и микродеформаций использовалась хорошо известная общая формула ⁵:

$$\beta(2\theta) = \lambda / (D_{\text{окр}} \cdot \cos\theta) + 4\epsilon \tan\theta, \quad (2)$$

где θ – угол дифракции;

λ – длина рентгеновской волны;

$D_{\text{окр}}$ – средний размер блока, или область когерентного рассеяния;

ϵ – микродеформация;

$\beta(2\theta)$ – ширина собственного дифракционного профиля.

В работе использовалась программа количественного фазового анализа (PHAN%), представляющая собой усеченный метод Ритвельда без уточнения координат атомов в кристаллической решетке фаз ⁶. Экспериментальный спектр описывается суммой полиномиального фона и теоретических спектров фаз с весами, равными их объемным долям. В ходе расчета производилось уточнение периодов решетки и параметров тонкой кристаллической структуры (размер областей когерентного рассеяния и величина среднеквадратичной микродеформации), учитывалась геометрия съемки и различные юстировочные параметры.

Синтез образцов наночастиц гидратированного оксида железа (III) в форме гетита FeOON проводился по методике ⁷.

Сорбционные характеристики различных форм оксида железа (III) по отношению к ионам меди (II) определяли по методике ⁷.

Биологическую активность различных форм оксида железа (III) определяли обработкой им зерен пшеницы сорта «Жница» с последующим проращиванием их в чашках Петри так же, как и в ⁸. В каждую чашку Петри было положено по 15 семян, а в каждом эксперименте было использовано 12 чашек Петри. Дисперсии частиц изучаемого вещества были разлиты по чашкам Петри и выдерживались трое суток при 25 °С. Через трое суток выдержки в термостате семена вынимали из термостата и проводилось измерение линейкой величины побегов и корешков.

Результаты и их обсуждение

Измерение распределения частиц гематита по размерам показало, что для исходного образца размеры лежат в диапазоне от 1.0 до 30 мкм со средним размером частиц, равным 5 мкм, интенсивное механическое воздействие в течение 10 обработок не приводит какому-либо заметному измельчению.

Рентгенофазовый анализ (рис. 2) показал, что рентгенограммы всех образцов идентифици-

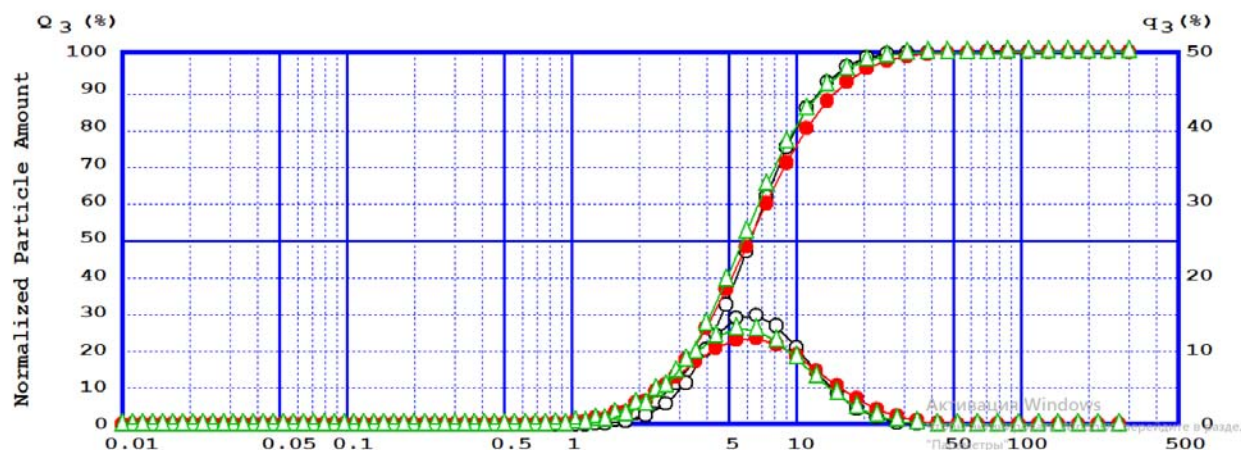


Рис. 1. Зависимость интегрального и дифференциального распределения частиц исходного и механически обработанных образцов гематита: ○ – исходный; — пятикратно обработанный; — десятикратно обработанный

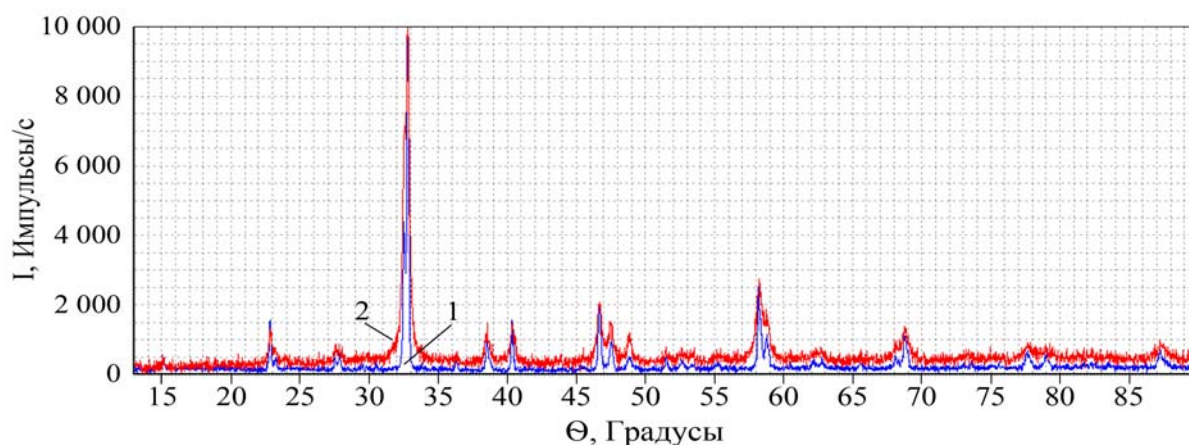


Рис. 2. Рентгенограммы: 1 – исходного образца; 2 – 10-кратно обработанного образца гематита

руются как рентгенограммы гематита. В процессе механической обработки на рентгенограммах всех образцов наблюдается изменение в виде уширения линий, что свидетельствует о появлении дефектов структуры в процессе механической обработки. Таким образом, хотя уменьшения размеров частиц в процессе механической обработки не наблюдается, тем не менее, кристаллическая структура частиц гематита искажается, появляются дефекты структуры.

Образование дефектов структуры и уширение линий свидетельствует о появлении микродеформаций, значения которых растут практически линейно с ростом кратности обработки (рис. 3а). Если построить зависимость величины микродеформаций от кратности обработки, мы получим практически линейную зависимость последних от продолжительности обработки (рис. 3б) с достоверной вероятностью $p = 0.97$ и максимальным значением $\varepsilon = 0.37\%$. На рис. 3б представлена зависимость среднего размера блока от кратности обработки, из которой видно, что размер блока

уменьшается на первых 4-х обработках, затем остается неизменным.

Для того, чтобы выяснить влияние уширения линий и появления микродеформаций на аккумуляцию энергии частицами гематита, были выполнены измерения кривых дифференциального термического анализа. На рис. 4 изображена зависимость кривых ДТА (а) и ΔH (б) образцов Fe_2O_3 , обработанных в центробежной мельнице от кратности обработки. Отчетливый экзотермический пик в диапазоне температур от 290 до 410 °С с максимумом 350 °С наблюдается для исходного образца, что, вероятно, связано с технологией приготовления порошка.

Механическая обработка приводит к увеличению интенсивности экзотермического теплового эффекта и смещению положения максимума и температуры завершения эффекта в сторону высоких температур. Последующие обработки приводят к увеличению интенсивности экзотермического пика, несмотря на то, что при обработке в центробежной мельнице измельчения не наблюдается.

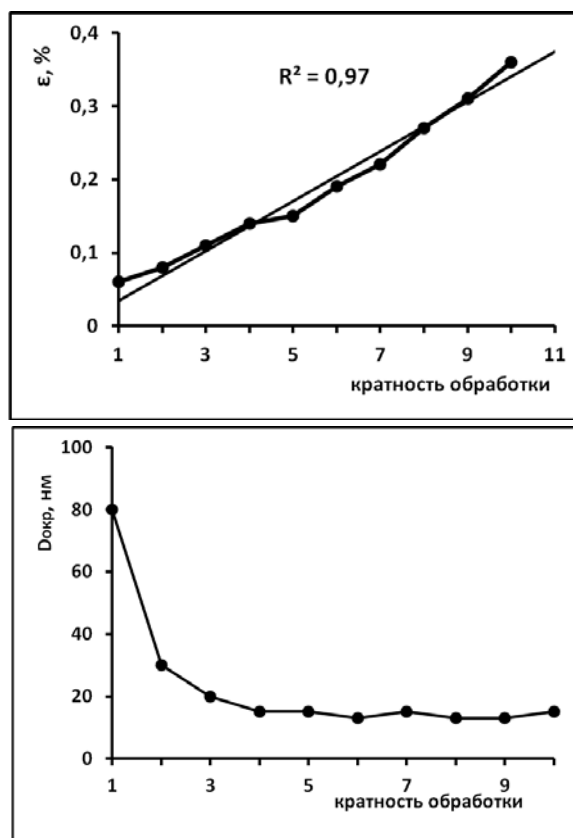


Рис. 3. Зависимость микродеформаций и размер блоков от кратности обработки гематита

Измерение с помощью ДТА указывает на наличие экзотермического пика для исходного образца, величина пика растет на протяжении всех 10 обработок максимальное значение составляет 49 кДж/моль.

Таким образом, несмотря на отсутствие измельчения (уменьшения размеров частиц), частицы получают энергию механического удара, и часть этой энергии аккумулируется в дефектах кристаллической решетки, что фиксируется на кривых ДТА (рис. 4а). Экзотермические пики расположены в температурном интервале от 290 до 590 °С. Измерение площадей пиков под кривыми ДТА и сравнение их с площадью теплового пика для эталонного вещества позволили получить значения избыточной энтальпии в энергетических единицах (кДж/моль), максимальное значение которой получено для образца с десятикратной обработкой и равно $\Delta H_{\text{мех}} = 49$ кДж/моль. Если построить зависимость величины ΔH от кратности обработки, мы получим практически линейную зависимость аккумулированной энергии от продолжительности обработки (рис. 4б) с максимальным значением $\Delta H = 49$ кДж/моль и с доверительной вероятностью $P = 0.96$.

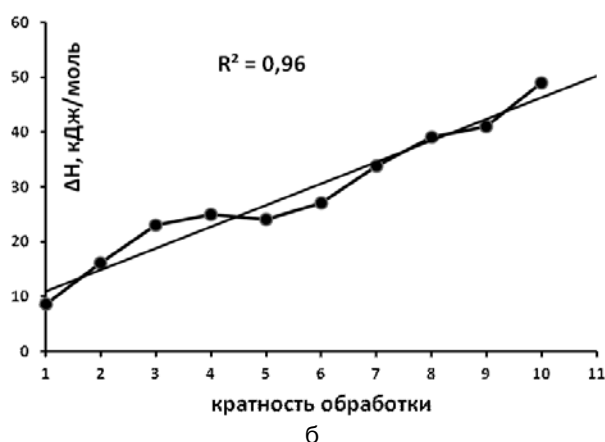
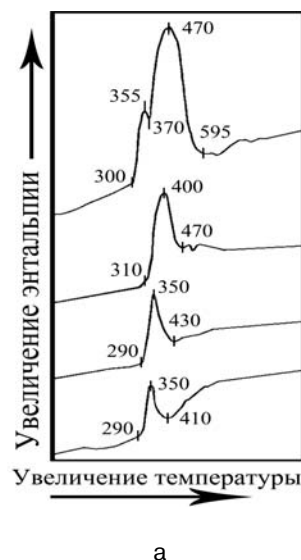


Рис. 4. Зависимость кривых ДТА (а) и зависимость ΔH образцов Fe_2O_3 обработанных в центробежной мельнице в зависимости от кратности обработки. Цифры на рисунке означают температуру начала и конца теплового эффекта

На рис. 5 изображено интегральное и дифференциальное распределение частиц наночастиц гематита по размерам, размер частиц вещества лежит в диапазоне от 10 до 50 нм со средним размером частиц 22 нм. Рентгенофазовый анализ порошка показал, что он кристаллизуется в фазе гематита FeOOH (рис. 6), причем узкие и отчетливо выраженные линии на рентгенограмме свидетельствуют о совершенстве его кристаллической решетки.

На рис. 7 приведена сорбционная способность образцов микронного гематита – неактивированного, механически активированного, наноразмерного по отношению к ионам меди (II).

Из рис. 7 видно, что сорбционная способность микронного гематита неактивированного (5 мкм) и механически активированного (5 мкм акт) составляет 56%.

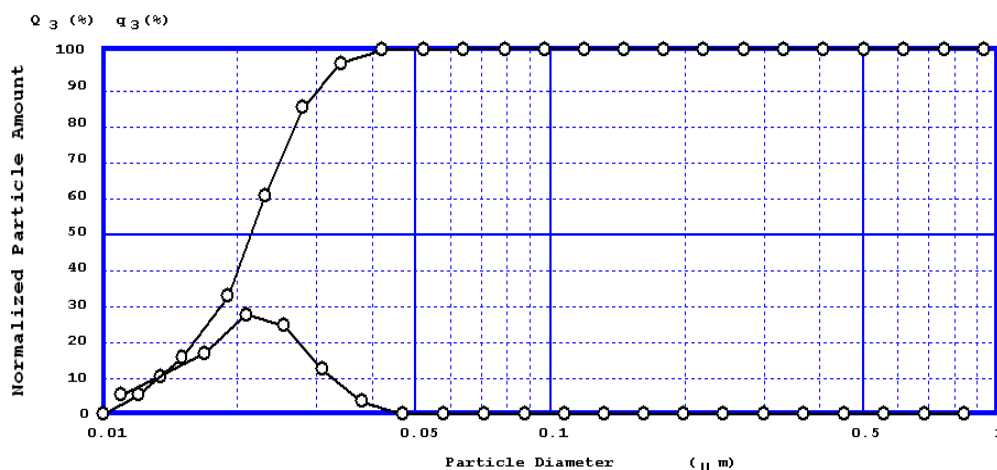


Рис. 5. Интегральное и дифференциальное распределение частиц наночастиц гетита FeOOH по размерам

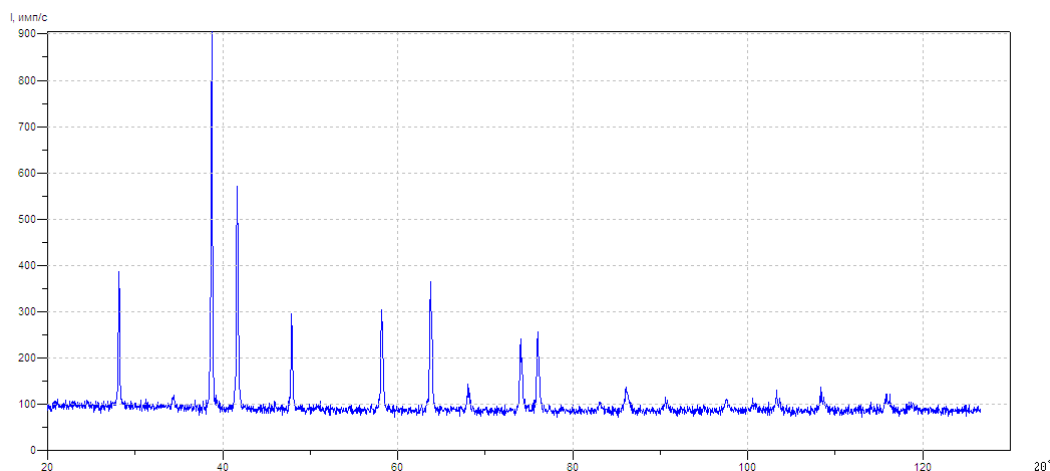


Рис. 6. Рентгенограмма наночастиц гетита

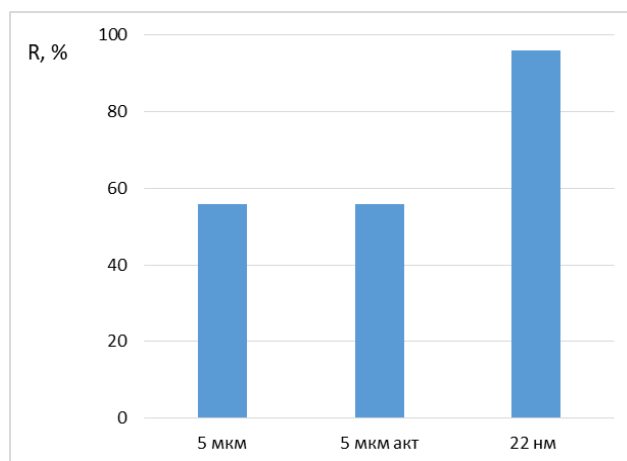


Рис. 7. Зависимость сорбционной способности по значению степени извлечения R (%) для микронных образцов оксида железа (III) размером 5 мкм исходного (на графике обозначены «5мкм») и активированного (на графике обозначены «5 мкм акт»), а также наночастиц размером 22 нм (на графике обозначены «22 нм»)

Одинаковую сорбционную способность этих образцов можно объяснить одинаковыми размерами и соответственно одной и той же величиной удельной поверхности. В тоже время сорбцион-

ная способность наноразмерного гематита (22 нм) с размером частиц 22 нм по отношению к ионам меди (II) значительно выше и составляет 96%, данный факт также объясняется высокой удельной поверхностью исследуемого образца.

Биологическую активность образцов порошков микро- и нанooksида железа (III) изучали путем измерения биомассы (сумма масс побегов и корешков проращиваемых семян) в водной среде с различной концентрацией микро- и наночастиц оксида железа (III). Эксперименты показали, что в интервале содержаний в смеси от 100 до 1000 мг/л вещества наблюдается рост биомассы относительно образцов выдерживаемых в чистой воде под воздействием и микронных, и наноразмерных частиц исследуемого вещества. На рис. 8 приведены максимальные значения прироста биомассы, выявленные в результате обработки разных образцов. Установлено, что для микронного исходного образца гематита максимальный прирост биомассы, равный 50%, фиксируется при его содержании 500 мг/л. А для механически активированного гематита максимальный прирост биомассы, равный 120%, наблюдается при содержании вещества

100 мг/л. То есть, максимальный прирост биомассы для механически активированного образца наблюдается при содержании изучаемого вещества в пять раз меньше, чем для необработанного образца. Но максимальный прирост биомассы, равный 150%, наблюдается в случае использования наночастиц гетита при содержании вещества 100 мг/л.

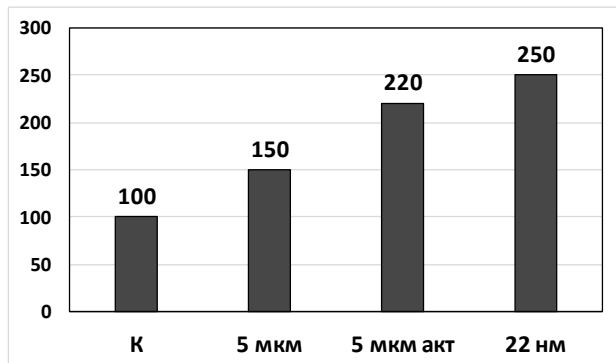


Рис. 8. Изменение (%) массы проростков пшеницы для разных образцов выдержанных: *К* – контроль в воде; *5 мкм* – в дисперсии, содержащей микронные частицы исходного образца гематита в концентрации 500 мг/л; *5 мкм акт* – в дисперсии содержащей микронные частицы активированного образца гематита в концентрации 100 мг/л; *22 нм* – в дисперсии, содержащей наноразмерные частицы гематита в концентрации 100 мг/л

Как видно из рис. 4, во всех случаях после обработки в центробежной мельнице на кривых ДТА появляется экзотермические пики, указывающие на аккумуляцию кристаллической решетки энергии механического удара. В тоже время, уменьшения размеров частиц, то есть, собственно измельчения, не наблюдается (рис. 1), а энергия механического удара расходуется на деформацию кристаллической решетки и образование ее дефектов. Сопоставление величин $\Delta H_{\text{мех}}$, накопленных на отдельных этапах механической обработки, позволяет сравнить энергии, аккумулированные кристаллом, и, тем самым, оценить эффективность работы мельницы. Аккумулированная энергия заключается в дефектах структуры вещества, что проявляется на рентгенограммах уширением линий (рис. 2). Кроме того, сравнение $\Delta H_{\text{мех}}$ с тепловыми эффектами процессов разложения, плавления, структурных переходов, позволяет оценить глубину энергетических преобразований, вызванных механической обработкой. Для гематита максимальная энергия, достигнутая в результате механической обработки, составляет $\Delta H_{\text{мех}} = 49$ кДж/моль, что можно сравнить с теплотой плавления, равной $\Delta H_{\text{плав}} = 87$ кДж/моль¹⁰, то есть аккумулированная энергия $\Delta H_{\text{мех}} = 49$ кДж/моль составляет 56% от энергии плавления. Для гематита характерно поглощение значительного количества энергии в процессе многочасово-

го измельчения в вибрационной, планетарной и барабанной мельницах, при этом достигается значение микродеформаций в диапазоне 0.39–0.44 % и аккумулированной энергии в диапазоне 72–80 кДж/моль соответственно⁹. В тоже время для наночастиц гетита, полученного химическим осаждением, характерно образование кристаллической структуры макроскопического образца.

Сорбционные свойства дисперсных частиц определяются в основном, их удельной поверхностью и поэтому микронные частицы с одним и тем же размером частиц и одинаковой удельной поверхностью проявляют одну и ту же сорбционную способность (рис. 7), равную 56% по отношению к ионам меди (II). Наличие аккумулированной энергии $\Delta H_{\text{мех}}$ не влияет на сорбционную способность вещества. В то же время наноразмерные частицы гетита с размером частиц 22 нм, благодаря высокой удельной поверхности, проявляют высокую сорбционную эффективность по отношению к ионам меди (II).

Полученные результаты можно объяснить следующим образом: в результате обработки перед посадкой микро и наночастицы оксида железа (III) покрывают поверхность зерна и рост биомассы пропорционален числу молекул иона железа (III), перешедших в зерно. В результате выдерживания в водном растворе зерно набухает и осуществляется плавный переход ионов железа (III) в растительные ткани, ионы железа (III) поглощаются растением и дают прирост биомассы в результате активации биохимических процессов в тканях растений. Частицы диаметром 5 мкм с содержанием в смеси 500 мг вещества на литр воды обеспечивают рост биомассы на 50% больший, чем в воде (контрольный образец). В тоже время механически активированные частицы того же размера 5 мкм при содержании 100 мг вещества на литр воды дают возможность вырасти биомассе до 120%. Этому способствует энергия $\Delta H_{\text{мех}}$, заключенная в механически активированных частицах гематита, что дает возможность ионам железа (III) легче переходить из частицы в зерно в месте соприкосновения, поэтому при меньших концентрациях дисперсии осуществляется больший эффект. Для наночастиц гетита максимальный рост биомассы составляет 150% при содержании вещества 100 мг на литр воды, что обеспечивается малыми размерами частиц гетита. Таким образом, и механическая активация и использование частиц гетита малых размеров приводит к увеличению роста биомассы.

Следует отметить, что как в ранее опубликованных работах^{11–14}, так и в данной статье показано, что микро- и наночастицы оксида железа (III) во всех исследуемых интервалах содержаний ве-

щества в смеси стимулировали в разной степени развитие корневой системы и побегов растений: подбор оптимальных содержаний различных

форм иона железа (III) позволяет достичь на ранних стадиях роста пшеницы благоприятных условий и соответственно высоких урожаев.

Литература

1. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: МГУ, 2003. – 288 с.
2. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 350 с.
3. Хайнике Г. Трибохимия. – М.: Мир, 1987. – 584 с.
4. Массалимов И.А. Изменение структурных характеристик неорганических материалов с различным типом химической связи в процессе механической обработки // Неорганические материалы. – 2007. – Т.43, №12. – С.1521-1529.
5. Иверонова В.И., Ревкевич Г.Н. Теория рассеяния рентгеновских лучей. – М.: МГУ, 1978. – 278 с.
6. Rietveld H.M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement // *Acta Crystallogr.* – 1967. – V.22. – Pp.151-152.
7. Массалимов И.А., Ильясова Р.Р., Мусавирова Л.Р., Самсонов М. Р. Мустафин А. Г. Применение микрометровых частиц гематита и нанодисперсного гетита в качестве сорбента тяжелых металлов // ЖПХ. – 2014. – Т.87, №10. – С.705-713.
8. Massalimov I., Medvedev Yu., Urakaev F., Ahmed I.S.A., Burkibayev M., Uralbekov B. Assessment of antifungal activity of micronized and nanosized elemental sulfur // *American-Eurasian Journal of Agricultural & Environmental Sciences*. – 2016. – V.16, №4. – Pp.652-662.
9. Pourghahramani P., Palson B., Forssberg E. Multivariate projection and analysis of microstructural characteristics of mechanically activated hematite in different grinding mills // *Int. J. Miner. Process.* – 2008. – V.87, №3-4. – Pp.73-82.
10. Pankratz L.B. Thermodynamic properties of elements and oxides. – Washington: U.S. Dept. Interior. Bur. Mines. Bull, 1982. – 509 p.
11. Hassan Feizi, Parviz Rezvani Moghaddam, Nasser Shahtahmassebiand Amir Fotovat Impact of bulk and nanosized titanium dioxide (TiO₂) on wheat seed germination and seedling growth // *Annual Review & Research in Biology*. – 2013. – V.3, №4. – С.752-761.
12. Кудрявцева Е.А., Анилова Л.В., Кузьмин С.Н., Шарыгина М.В. Влияние различных форм железа на прорастание семян *triticum aestivum* L. // Вестник ОГУ. Ботаника и экология растений. – 2013. – №6, вып.155. – С.46-48.
13. Коваленко Л.В. Биологически активные нанопорошки железа. Фолманис. – М.: Наука, 2006. – 124 с.
14. Ручкин С.В., Иванищев В.В. Биологически активные нанопорошки железа // Известия ТулГУ. Естественные науки. – 2019. – Вып.2. – С.31-39.

References

1. Sergeev G.B. *Nanokhimiya* [Nanochemistry]. Moscow, MSU Publ., 2003, 288 p.
2. Avvakumov E.G. *Mekhanicheskiye metody aktivatsii khimicheskikh protsessov* [Mechanical methods of activation of chemical processes]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1986, 350 p.
3. Heinicke G. *Tribokhimiya* [Tribochemistry]. Moscow, Mir Publ., 1987, 584 p.
4. Massalimov I.A. *Izmeneniye strukturnykh kharakteristik neorganicheskikh materialov s razlichnym tipom khimicheskoy svyazi v protsesse mekhanicheskoy obrabotki* [Changes in the structural characteristics of inorganic materials with different types of chemical bonds during mechanical processing]. *Inorganic materials*, 2007, vol.43, no.12, pp.1521-1529.
5. Iveronova V.I., Revkevich G.N. *Teoriya rasseyaniya rentgenovskikh luchey* [Theory of X-ray scattering]. Moscow, MSU Publ., 1978, 278 p.
6. Rietveld H.M. [Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement]. *Acta Crystallogr.*, 1967, vol.22, pp.151-152.
7. Massalimov I.A., Il'yasova R.R., Musavirova L.R., Samsonov M.R., Mustafin A.G. [Use of Micrometer Hematite Particles And Nanodispersed Goethite As Sorbent For Heavy Metals]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, vol.87, no.10, pp.1456-1463.
8. Massalimov I., Medvedev Yu., Urakaev F., Ahmed I.S.A., Burkibayev M., Uralbekov B. [Assessment of antifungal activity of micronized and nanosized elemental sulfur]. *American-Eurasian Journal of Agricultural & Environmental Sciences*, 2016, vol.16, №4, pp.652-662.
9. Pourghahramani P., Palson B., Forssberg E. [Multivariate projection and analysis of microstructural characteristics of mechanically activated hematite in different grinding mills]. *Int. J. Miner. Process.*, 2008, vol.87, no.3-4, pp.73-82.
10. Pankratz L.B. [Thermodynamic properties of elements and oxides]. Washington, U.S. Dept. Interior. Bur. Mines. Bull, 1982, 509 p.
11. Hassan Feizi, Parviz Rezvani Moghaddam, Nasser Shahtahmassebiand Amir Fotovat. [Impact of bulk and nanosized titanium dioxide (TiO₂) on wheat seed germination and seedling growth]. *Annual Review & Research in Biology*, 2013, vol.3, no.4, pp.752-761.
12. Kudryavtseva E.A., Anilova L.V., Kuzmin S.N., Sharygina M.V. *Vliyaniye razlichnykh form zheleza na prorastaniye semyan triticum aestivum L.* [The influence of various forms of iron on the germination of seeds of *triticum aestivum* L.]. *Vestnik OGU. Botanika i ekologiya rasteniy* [Bulletin of OSU. Botany and ecology of plants], 2013, no.6, is.155, pp.46-48.
13. Kovalenko L.V. *Biologicheskii aktivnyye nanoporoshki zheleza. Folmanis* [Biologically active iron nanopowders. Folmanis]. Moscow, Nauka Publ., 2006, 124 p.
14. Ruchkin S.V., Ivanishchev V.V. *Biologicheskii aktivnyye nanoporoshki zheleza* [Biologically active iron nanopowders]. *Izvestiya TulGU. Yestestvennyye nauki* [Proceedings of the Tula State University. Natural Sciences], 2019, is.2, pp.31-39.

К. И. Мачехина (к.т.н., доц.)

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (II) КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА В ВОДЕ, СОДЕРЖАЩЕЙ ИОНЫ АММОНИЯ, СОЛИ ЖЕСТКОСТИ И ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Школа базовой инженерной подготовки
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; e-mail: machekhinaKsu@tpu.ru

K. I. Machekhina

KINETICS OF IRON IONS OXIDATION BY OXYGEN IN WATER CONTAINING AMMONIUM IONS, HARDNESS SALTS AND ORGANIC SUBSTANCES

National Research Tomsk Polytechnic University
30, Prospekt Lenina Str., 634050, Tomsk, Russia; e-mail: machekhinaKsu@tpu.ru

Исследовано влияние ионов аммония в дистиллированной, а также солей жесткости и гумата натрия в подземной воде на процесс окисления ионов железа (II) кислородом воздуха. В дистиллированной воде, содержащей ионы аммония, скорость процесса определяется значением pH. В подземной воде при величине pH в интервале 7.1–7.7 скорость окисления ионов железа (II) определяется температурой. Наличие солей жесткости практически не влияет на процесс окисления ионов железа (II). Присутствие органических веществ в виде гумата натрия увеличивает скорость окисления ионов железа (II), что связано с увеличением pH раствора. По полученным значениям энергии активации можно предположить, что в дистиллированной воде в присутствии ионов аммония лимитирующей стадией служит массообмен между фазами, а в воде в присутствии солей жесткости или органических веществ – химическая реакция.

Ключевые слова: гумат натрия; жесткость воды; ионы аммония; ионы железа (II); кинетика; кислород; константа скорости; окисление; подземные воды; энергия активации.

Вопросы, связанные с процессами окисления ионов железа (II) в водных растворах, являются актуальными в процессах водоочистки в тех регионах, где основной примесью являются соединения железа. Ранее в работах ^{1,2} было показано, что железо является основной примесью подземных вод Западно-Сибирского региона, в связи с его геологическими особенностями ³. Основной ста-

The effect of ammonium ions in distilled water and hardness salts and sodium humate in groundwater on the iron (II) ions oxidation process by oxygen was studied. The rate of the process is determined by the pH value in distilled water containing ammonium ions. The rate of iron (II) ions oxidation is determined by temperature in groundwater at a pH value in the range of 7.1–7.7. The presence of hardness salts practically does not affect the process of iron (II) ions oxidation. The presence of sodium humate increases the rate of iron (II) ions oxidation. It is associated with an increase of the pH in solution. The value of activation energies indicate that the limiting stage is the mass transfer between phases in distilled water at the presence of ammonium ions. The limiting stage is a chemical reaction in water at the presence of hardness salts or organic substances.

Key words: activation energy; ammonium ions; constant rate; groundwater; hardness of water; iron (II) ions; kinetics; oxygen; oxidation; sodium humate.

дией в технологиях водоподготовки здесь является стадия обезжелезивания, которая включает несколько этапов: окисление, осаждение и фильтрование ⁴. Стадия обезжелезивания может осуществляться различными методами, такими как упрощенная аэрация, озонирование, каталитическое окисление с фильтрованием ⁵.

В зависимости от состава подземных вод и формы нахождения железа в воде лимитирующей стадией является стадия окисления или осажде-

Дата поступления 30.06.22

ния. Понимание механизма окисления ионов железа (II), определение параметров, влияющих на скорость реакции, позволит осуществлять процесс максимально эффективно. Поэтому исследование кинетики окисления ионов железа (II) в подземных водах различного химического состава представляет особый интерес.

Целью настоящей работы является исследование влияния ионов аммония, солей жесткости и органических веществ на кинетику окисления ионов железа (II) в подземных водах.

Материалы и методы исследования

Окислительно-восстановительный потенциал (Eh) и водородный показатель (рН) растворов контролировали при помощи рН-метра марки рН-150 МП (Россия) с использованием стеклянного электрода.

Содержание ионов железа (II) в растворе определяли фотоколориметрически согласно ГОСТ 4011-72, используя раствор *o*-фенантролина. Содержание общего железа в растворе определяли фотоколориметрически согласно ПНД Ф 14.1:2.4.50-96. Концентрацию ионов аммония в растворе контролировали согласно ПНД Ф 14.1:2.3.1-95, используя реактив Несслера. Концентрацию органических веществ оценивали по содержанию общего органического углерода – ТОС (Total Organic Carbon) с помощью анализатора общего органического углерода «Sievers 820».

При проведении кинетических экспериментов по окислению ионов железа (II) в дистиллированной воде с помощью 0.1 М раствора щелочи NaOH создавали рН 7.5 ± 0.2 , далее раствор помещали в термостат для создания необходимой температуры ($20-60^\circ\text{C}$), добавляли навеску сульфата железа ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ марки «ч.д.а.»). Исходная концентрация ионов железа (II) в растворе составляла 15.0 ± 0.5 мг/л. Процесс окисления ионов железа (II) в растворе осуществляли в аспираторе при барботаже 1 л/мин воздушной смеси через раствор. Через определенные промежутки времени отбирали 1 мл раствора и определяли концентрацию ионов железа (II) в пробе.

При проведении кинетических опытов в присутствии ионов аммония в дистиллированную воду добавляли водный раствор аммиака (NH_4OH , марки «ч.д.а.») для создания в растворе рН 7.5 ± 0.2 при соответствующей концентрации ионов аммония от 3.8 до 9.1 мг/л.

При проведении опытов с использованием подземных вод использовали воды Томской области после стадии обезжелезивания по методу упрощенной аэрации кислородом воздуха⁵ с последующим отстаиванием и удалением осадка

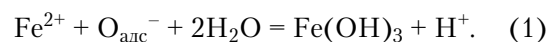
($\text{Fe}(\text{OH})_3$) с помощью фильтрования. Концентрация общего железа в которых не превышала 0.3 мг/л. Исходное значение рН составляло 7.7 ± 0.2 . Химический состав воды определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с помощью прибора «iCAP 6300 Duo, Thermo Scientific» (Великобритания). Согласно данным элементного анализа (табл. 1), химический состав указанных вод после стадии обезжелезивания по остальным показателям отличался незначительно.

Далее эксперимент проводили аналогично таковому в дистиллированной воде.

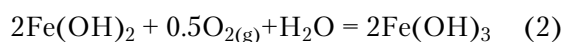
Концентрацию органических веществ в воде варьировали путем добавления различного количества 4%-ного раствора гумата натрия, полученного посредством щелочной вытяжки из торфов Томской области по методике И.В. Тюрина⁵.

Результаты и их обсуждение

Ранее в работах⁶⁻⁹ исследован процесс окисления ионов железа (II) кислородом воздуха. Установлено, что процесс сопровождается одновременным снижением рН раствора. Это объясняется совместным протеканием реакций окисления и гидролиза окисленных форм железа. Авторы⁸ предполагают, что растворенный кислород адсорбируется на поверхности осадков гидроксида железа (III) и активируется. Гидроксид железа(III) выступает катализатором процесса окисления, а суммарная реакция выражается уравнением:



В работе¹⁰ авторы, рассматривая процесс окисления ионов железа (II) кислородом воздуха в присутствии диоксида серы, определили, что процесс окисления ионов железа (II) наиболее полно протекает по реакции:



Согласно¹¹, для подземных вод Сибири характерны высокие концентрации органических веществ (до 9.4 мг/л), ионов аммония (до 15.2 мг/л) и солей жесткости (до 10°Ж). Это обусловлено природными условиями формирования подземных вод. Поэтому в данной работе исследовано влияние данных примесей на кинетику окисления железа в воде.

На рис. 1 представлены зависимости рН и Eh реакционной среды от времени окисления ионов железа (II) кислородом воздуха в дистиллированной воде, содержащей ионы аммония.

Химический состав подземной воды г. Томск

Определяемый компонент	Величина показателя, мг/дм ³		ПДК по СанПиН 2.1.4.1074-01
	до стадии обезжелезивания	после стадии обезжелезивания	
Алюминий	<0.001	<0.001	0.2
Барий	0.137	0.135	0.7
Бериллий	<0.0001	<0.0001	0.0002
Бор	<0.001	<0.001	0.5
Ванадий	<0.001	<0.001	0.1
Висмут	<0.005	<0.005	0.1
Вольфрам	<0.005	<0.005	0.05
Железо	1.112	0.286	0.3
Кадмий	<0.0001	<0.001	0.001
Калий	0.610	0.549	-
Кальций	53.97	52.18	-
Кобальт	<0.001	<0.001	0.1
Кремний	15.93	15.78	25.0
Литий	<0.001	<0.001	0.03
Магний	36.64	35.25	50.0
Марганец	0.314	0.275	0.1
Медь	<0.001	<0.001	1.0
Молибден	<0.001	<0.001	0.07
Мышьяк	<0.005	<0.005	0.01
Натрий	11.25	11.18	200.0
Никель	<0.001	<0.001	0.02
Олово	<0.005	<0.005	2.0
Свинец	<0.003	<0.003	0.01
Селен	<0.005	<0.005	0.01
Серебро	<0.005	<0.005	0.05
Стронций	0.445	0.440	7.0
Сурьма	<0.005	<0.005	0.05
Теллур	<0.005	<0.005	0.01
Титан	<0.001	<0.001	0.1
Хром	<0.001	<0.001	0.05
Цинк	0.003	0.003	5.0

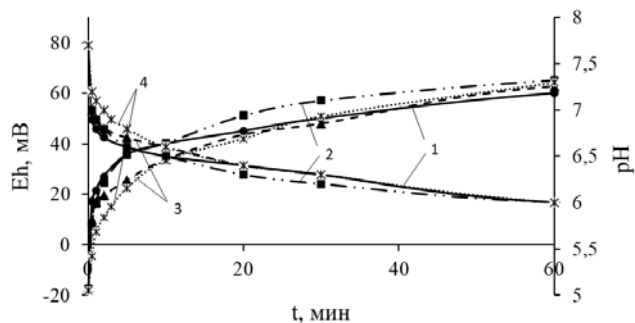


Рис. 1. Зависимость pH и Eh реакционной среды от времени реакции окисления ионов железа (II). $C_{NH_4^+}$, мг/л: 1 — менее 0.1; 2 — 3.8; 3 — 4.8; 4 — 9.1.

В присутствии ионов аммония равновесие в системе $Fe^{2+} - Fe^{3+} - H_2O - NH_4^+$ наступает при том же значении pH, что и при окислении кислородом воздуха без участия ионов аммония, однако, время наступления равновесия различно, что может косвенно подтверждать связывание гидроксид-иона с ионами аммония в начале процесса. На рис. 2 приведены зависимости степени превращения ионов железа(II) от времени окисления в растворе с концентрацией ионов аммония, равной

9.1 мг/л, начальным значением pH 7.5 ± 0.2 , рассчитанные по значениям текущих концентраций ионов железа (II) в реакционной смеси при различных температурах. На рис. 2б для наглядности приведены результаты из рис. 2а, но для времени до 5 мин. На рис. 2в,г для сравнения приведены зависимости, определенные в дистиллированной воде.

Из анализа зависимости $\alpha = f(\tau)$ (рис. 2 а, б) следует, что скорость окисления ионов железа (II) в растворе, содержащем ионы аммония, с течением времени изменяется аналогично скорости окисления в дистиллированной воде (рис. 2 в, г). Процесс протекает в два этапа: I — активное протекание реакции (5 мин); II — замедленное протекание реакции (5–180 мин). Существенное возрастание величины α для первой стадии (до 60 с) при нагревании происходит в связи с увеличением скорости диффузии ионов. Для второй стадии скорость окисления снижается, что связано со снижением pH раствора. Для второй стадии окисления ионов железа(II) при увеличении времени $\tau > 60$ с порядок реакции существенно снижается до значений 0.1–0.3. Степень превращения ионов железа (II) выходит на насыщение (рис. 2 а, в).

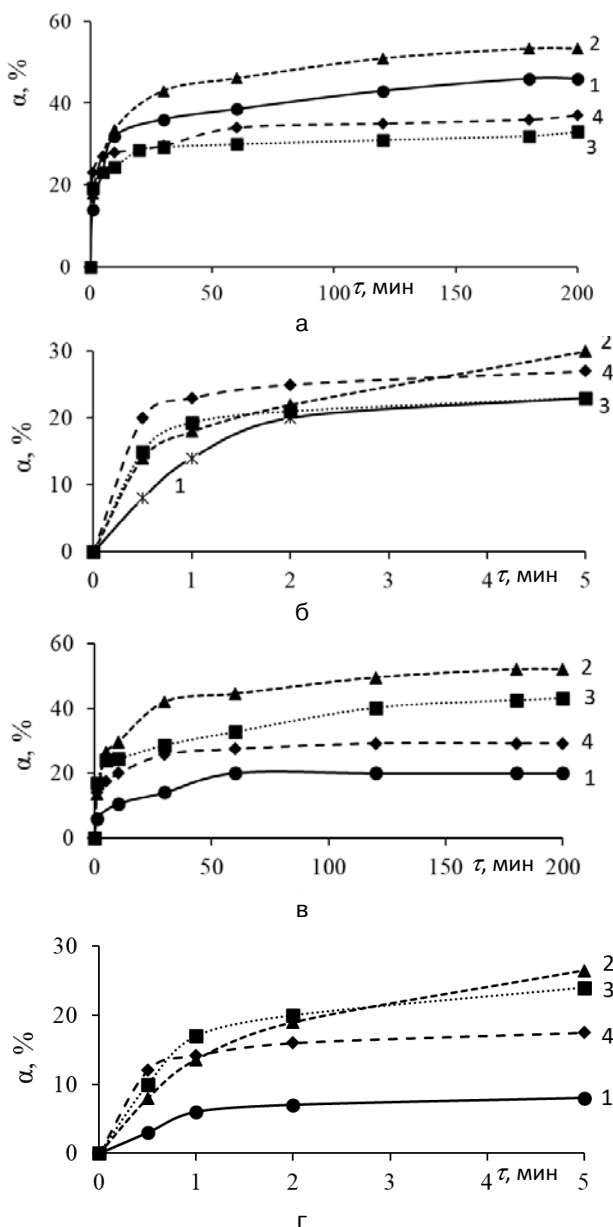


Рис. 2. Зависимость степени превращения ионов железа (II) от времени при температуре, °С: 1 – 20; 2 – 35; 3 – 50; 4 – 65.

Анализ зависимостей в координатах $\ln \alpha = f(\ln \tau)$ показал, что скорость реакции при продолжительности процесса $\tau < 60$ с (в дистиллированной воде) и $\tau < 200$ с (в присутствии ионов аммония) удовлетворительно описывается уравнением 1-го порядка:

$$\alpha = 1 - \exp(-k_{\text{эф}} \tau), \quad (3)$$

где α – степень превращения;
 $k_{\text{эф}}$ – эффективная константа скорости;
 τ – время.

Путем линеаризации экспериментальных данных в координатах $\ln [1/(1 - \alpha)] = f(\tau)$ для начальных участков зависимостей степени превращения от времени были определены эффективные значения константы скорости реакции (табл. 2).

Таблица 2
Эффективные константы скорости окисления ионов железа (II) на стадии ($\tau < 200$ с) в растворах, содержащих ионы аммония

$t, ^\circ\text{C}$	$1/T, \text{K}^{-1}$	$k_{\text{эф}}, \text{с}^{-1}$	$\ln k_{\text{эф}}$
20	0.0034	0.0025	-5.9915
35	0.0032	0.0033	-5.7138
50	0.0031	0.0036	-5.6268
65	0.0030	0.0043	-5.4491

Для первой стадии процесса ($\tau < 200$ с) окисления ионов железа (II) была определена эффективная энергия активации E_a путем построения графика в координатах логарифм эффективной константы скорости уменьшения концентрации ионов железа (II) от обратной температуры. Среднее значение составило 10 кДж/моль. Для процесса, протекающего в дистиллированной воде, значение составило 27 кДж/моль.

Исследование влияния солей жесткости и органических веществ на скорость окисления ионов железа (II) изучали на образцах подземной воды после их обезжелезивания. Значение pH в процессе эксперимента изменялось от 7.7 до 7.1. Использовались три образца воды с различной концентрацией солей жесткости и три образца воды с различным содержанием органических веществ. Начальное значение концентрации ионов железа(II) в каждом растворе составляло 14 мг/л. Зависимость степени превращения от времени окисления ионов железа (II) в воде с различным содержанием солей жесткости представлена на рис. 3, органических веществ – на рис. 4.

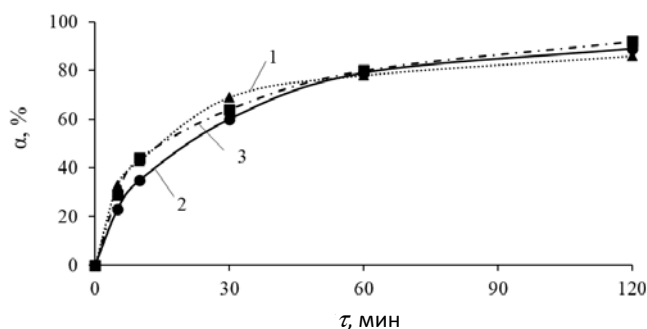


Рис. 3. Зависимость степени превращения ионов железа (II) от времени в воде с различным содержанием солей жесткости. С, °Ж: 1 – 4.0; 2 – 9.0; 3 – 11.0

Из рис. 3 видно, что изменение содержания солей жесткости в воде не влияет на степень превращения ионов железа (II).

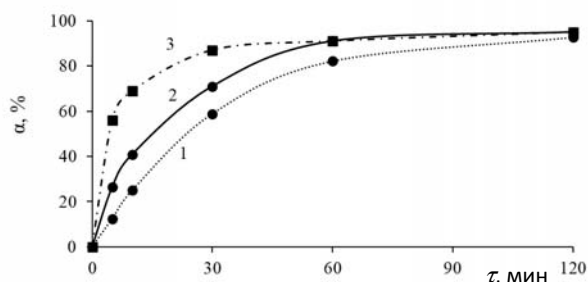


Рис. 4. Зависимость степени превращения ионов железа (II) от времени в воде с разным содержанием органических веществ. ТОС, мг/л: 1 – 3.4; 2 – 6.7; 3 – 13.4

На рис. 5 приведены зависимости степени превращения ионов железа(II) от времени окисления в воде с концентрацией солей жесткости, равной 9.0 °Ж, с начальным значением рН 7.5±0.2, рассчитанные по значениям текущих концентраций ионов железа (II) в реакционной смеси при различных температурах.

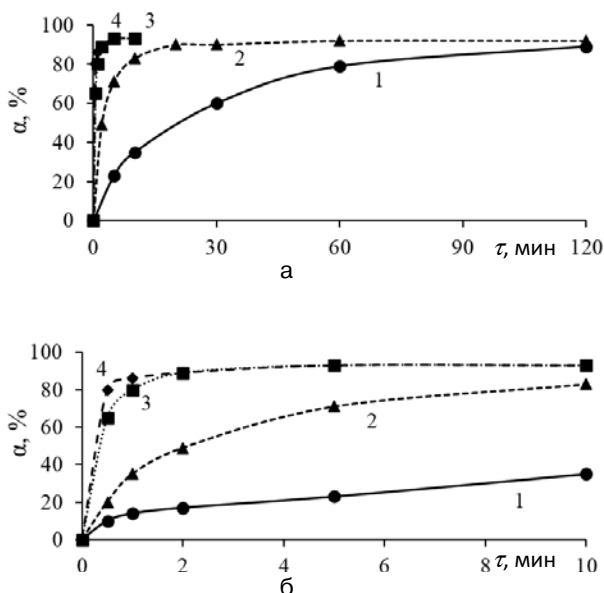


Рис. 5. Зависимость степени превращения ионов железа (II) от времени. Температура, °С: 1 – 20; 2 – 35; 3 – 50; 4 – 65

Из анализа зависимости $\alpha = f(\tau)$ (рис. 5) следует, что с увеличением температуры скорость окисления ионов железа (II) в воде, содержащей соли жесткости, с течением времени резко возрастает. В табл. 3 приведены эффективные значения констант скорости реакции (табл. 2).

Таблица 3
Эффективные константы скорости окисления ионов железа (II) ($\tau < 120$ с) в водах, содержащих соли жесткости

$t, ^\circ\text{C}$	$1/T, \text{K}^{-1}$	$k_{\text{эф}}, \text{c}^{-1}$	$\ln k_{\text{эф}}$
20	0.0034	0.0025	-5.9915
35	0.0032	0.0072	-4.9337
50	0.0031	0.0201	-3.9070
65	0.0030	0.0328	-3.4173

Для первой стадии процесса ($\tau < 120$ с) окисления ионов железа (II) была определена эффективная энергия активации E_a , среднее значение которой составило 47 кДж/моль. Сравнивая процессы окисления ионов железа (II) в воде, содержащей соли жесткости и в дистиллированной воде, содержащей ионы аммония, мы наблюдаем увеличение скорости окисления ионов железа (II) и увеличение энергии активации для процесса, протекающего в присутствии солей жесткости.

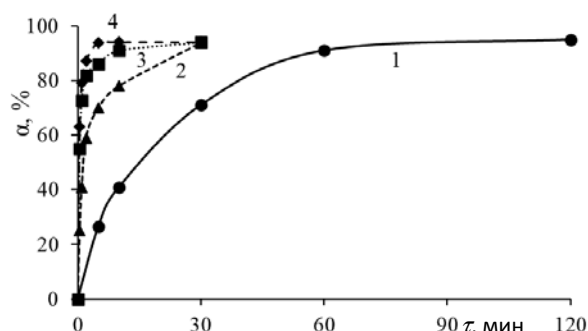
Из рис. 4 видно, что с увеличением концентрации органических веществ скорость изменения степени превращения ионов железа (II) увеличивается. Мы предполагаем, что это связано с увеличением величины рН при добавлении гумата натрия. Экспериментально установлено, что при концентрации гумата натрия 3.4 мг/л значение рН воды составляет 7.3, а при 13.4 мг/л – 7.8. Согласно литературным данным¹², органические вещества снижают скорость окисления ионов железа (II), ввиду того, что в воде протекают две конкурирующие реакции с ионами железа: 1 – реакция комплексообразования с участием органических веществ; 2 – окислительно-восстановительная реакция с растворенным кислородом. Выше было показано, что основным параметром, влияющим на процесс окисления ионов железа (II), является рН. Поэтому при увеличении концентрации гумата натрия в воде степень превращения ионов железа (II) возрастает.

Кинетику процесса окисления ионов железа (II) в воде с содержанием гумата натрия 6.7 мг/л изучали в интервале температур 20–65 °С. Для эксперимента использовали воду такого же химического состава, что и при изучении влияния солей жесткости, но с добавлением гумата натрия. На рис. 6 приведены зависимости степени превращения от времени окисления ионов железа (II) при различных температурах.

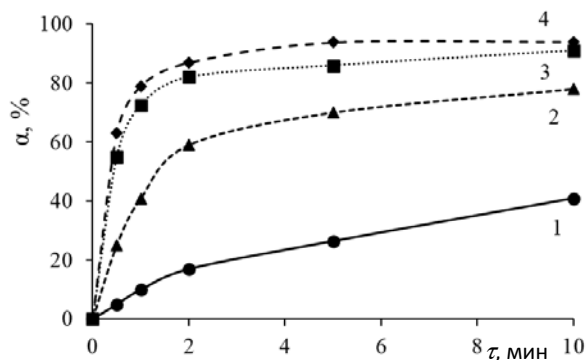
Из анализа зависимости $\alpha = f(\tau)$ (рис. 6) следует, что скорость окисления ионов железа (II) в воде, содержащей органические вещества, с течением времени резко возрастает при увеличении температуры. Были определены эффективные значения константы скорости реакции при различных температурах (табл. 4).

Таблица 4
Эффективные константы скорости окисления ионов железа (II) ($\tau < 120$ с) в водах, содержащих органические вещества

$t, ^\circ\text{C}$	$1/T, \text{K}^{-1}$	$k_{\text{эф}}, \text{c}^{-1}$	$\ln k_{\text{эф}}$
20	0.0034	0.0018	-6.3200
35	0.0032	0.0092	-4.6885
50	0.0031	0.0241	-3.7255
65	0.0030	0.0296	-3.5200



а



б

Рис. 6. Зависимость степени превращения ионов железа (II) от времени. Температура, °C: 1 – 20; 2 – 35; 3 – 50; 4 – 65

Для первой стадии процесса ($\tau < 120$ с) окисления ионов железа (II) была определена эффективная энергия активации E_a . Среднее значение составило 50 кДж/моль. Сравнивая процессы окисления ионов железа (II) в воде, содержащей соли жесткости, мы наблюдаем незначительное увеличение скорости окисления ионов железа (II) и энергии активации в присутствии органических веществ. Мы предполагаем, что увеличение энергии активации связано с диффузионными затруднениями ввиду присутствия макромолекул гумата натрия в растворе.

На рис. 7 представлен обобщающий график, на котором показаны зависимости изменения степени превращения ионов железа (II) в зависимости от содержания в растворе ионов аммония (кривая 2), солей жесткости (кривая 3) и органических веществ (кривая 4). Кривые 1 и 2 (рис. 7) соответствуют эксперименту, проведенному в дистиллированной воде, кривые 3 и 4 – в подземной воде одинакового химического состава.

Из рис. 7 видно, что на первой стадии (до 10 мин) присутствие в растворе ионов аммония, солей жесткости и органических веществ одинаково увеличивает скорость окисления ионов железа (II).

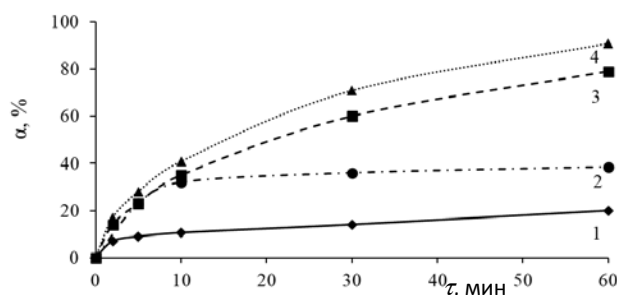


Рис. 7. Зависимость степени превращения ионов железа (II) от времени. Состав: 1 – $H_2O_{дист.}$; 2 – NH_4^+ (4.8 мг/л); 3 – вода (9.0 °Ж); 4 – вода (ТОС – 6.7 мг/л)

Рассматривая процесс окисления ионов железа (II) в дистиллированной воде, можно предположить, что на первой стадии ионы железа (II) окружаются оболочкой из молекул воды и pH раствора резко снижается. Скорость реакции при этом лимитируется диффузией. Кинетика процесса определяется частотой столкновений или скоростью, с которой ионы одного или другого вида частично десольватируются. Величина эффективной энергии активации обусловлена вкладами нескольких различных факторов: энергией диссоциации связей в растворе, изменением дипольных моментов реагирующих веществ и температурной зависимостью коэффициента диффузии. Так как в процессе участвуют ионы, необходимо учитывать влияние электростатических сил на скорость реакции. Одной из наиболее быстрых в воде является реакция:



Согласно ¹³, реакции ионов H_3O^+ и OH^- можно свести к сдвигу протона вдоль водородной связи без удаления сольватной оболочки. В присутствии ионов аммония энергия активации снижается. Следовательно, на начальной стадии присутствие ионов аммония приводит к уменьшению скорости процесса гидролиза ионов железа (II) в растворе ввиду процесса гидратации ионов аммония, что приводит к увеличению степени превращения ионов железа (II). Протекают два процесса – гидратация иона железа (II) и иона аммония. Лимитирующей стадией будет являться стадия удаления воды из координационной сферы катиона. При окислении ионов железа (II) в воде, содержащей соли жесткости и органические вещества, наблюдается увеличение энергии активации для первой стадии. Это связано с тем, что в подземной воде, в отличие от дистиллированной, присутствуют гидратированные ионы. Следовательно, возникают конкурирующие реакции между ионами железа (II) и другими

ионами (кальция, магния). А энергия, требуемая для удаления молекулы воды от ионов, значительна, например, для иона гидроксила она составляет 88 кДж/моль. Скорость реакции окисления ионов железа (II) в грунтовой воде резко возрастает по сравнению с дистиллированной водой – это объясняется незначительным снижением pH в процессе окисления.

Процесс окисления можно представить двумя стадиями. Окисление ионов железа (II) в воде на первой стадии протекает в две реакции: сначала гомогенная – гидролиз ионов железа (II), а потом гетерогенная (реакция 2). В гетерогенном процессе можно выделить следующие стадии: 1) диффузия кислорода к реакционной зоне, находящейся на границы раздела фаз; 2) адсорбция растворенного кислорода на поверхности гидроксида железа (III); 3) химическое превращение гидроксида железа (II) в гидроксид железа (III); 4) десорбция гидроксида железа (III); 5) диффузия продуктов реакции из реакционной зоны. Ввиду начала протекания гетерогенной реакции на первой стадии

процесс окисления (до 5 мин) энергия активации возрастает. Полученные значение энергии активации (47 и 50 кДж/моль) говорят о кинетическом характере протекания процесса.

Таким образом, процесс окисления ионов железа (II) в дистиллированной воде в присутствии ионов аммония протекает в диффузионной области, и его скорость определяется развитием межфазной поверхности, лимитирующей стадией служит массообмен между фазами. В воде в присутствии солей жесткости, или органических веществ процесс протекает в кинетической области, скорость возрастает с повышением температуры, лимитирующей стадией является химическая реакция. С практической точки зрения определение области протекания процесса позволяет выбрать необходимое технологическое решение, которое поможет увеличить скорость протекания процесса. Так, в случае кинетической области для протекания реакции целесообразно увеличивать температуру реакционной среды, в случае диффузионной области можно добавить стадию перемешивания.

Литература

1. Сериков Л.В., Шиян Л.Н., Тропина Е.А., Хряпов П.А. Цветность подземных вод Западно-Сибирского региона // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т.314, №3. – С.54-58.
2. Balobanenko A.A., L'gotin V.A., Dutova E.M., Pokrovsky D.S., Nikitenkov A.N., Raduk I.V. Geochemical Groundwater Peculiarities of Paleogene Sediments in S-E Western Siberia Artesian Basin // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 2016. – V.43, №1. – P.012030.
3. Сериков Л.В., Шиян Л.Н., Тропина Е.А., Видяйкина Н.В., Фриммел Ф.Х., Метревели Г., Дельий М. Коллоидные системы подземных вод Западно-Сибирского региона // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т.309, №6. – С.27-31.
4. Мачехина К.И., Шиян Л.Н., Тропина Е.А. Устойчивость коллоидов железа в природных водах // ЖПХ. – 2012. – Т.85, №7. – С.1182-1185.
5. Николадзе Г.И. Технология очистки природных вод. – М.: Высшая школа, 1987. – 480 с.
6. Лиштван И.И., Круглицкий Н.Н., Третинник В.Ю. Физико-химическая механика гуминовых веществ. – Минск: Наука и техника, 1975. – 264 с.
7. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1984. – 463 с.
8. Белопольский А.П., Урусов В.В. Окисление ферросульфата в растворе со свободным кислородом // ЖПХ. – 1948. – Т.21, №9. – С.903-916.
9. Гецкин Д.С., Пономарев В.Д. О механизме окисления ионов двухвалентного железа кислородом в гидрометаллургии цинка // ЖПХ. – 1956. – Т.29, №29. – С.981-987.
10. Morgan B., Lahav O. The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O₂ in aqueous solution – basic principles and a simple heuristic

References

1. Serikov L.V., Shiyani L.N., Tropina E.A., Khryapov P.A. *Tsvetnost' podzemnykh vod Zapadno-Sibirskogo regiona* [Color of groundwater in the West Siberian region]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of the Tomsk Polytechnic University]. 2009, vol.314, no.3, pp.54-58.
2. Balobanenko A.A., L'gotin V.A., Dutova E.M., Pokrovsky D.S., Nikitenkov A.N., Raduk I.V. [Geochemical Groundwater Peculiarities of Paleogene Sediments in S-E Western Siberia Artesian Basin]. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 2016, vol.43, no.1, p. 012030.
3. Serikov L.V., Shiyani L.N., Tropina E.A., Vidyaykina N.V., Frimmel F.Kh., Metreveli G., Delyi M. *Kolloidnye sistemy podzemnykh vod Zapadno-Sibirskogo regiona* [Colloidal systems of groundwater in the West Siberian region]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of the Tomsk Polytechnic University]. 2006, vol.309, no.6, pp.27-31.
4. Machekhina K.I., Shiyani L.N., Tropina E.A. *Ustoychivost' kolloidov zheleza v prirodnykh vodakh* [Stability of iron colloids in natural waters]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2012, vol.85, no.7, pp.1182-1185.
5. Nikoladze G.I. *Tekhnologiya ochistki prirodnykh vod* [Natural water treatment technology]. Moscow, Vysshaya shkola, 1987, 480 p.
6. Lishtvan I.I., Kruglitskiy N.N., Tretinnik V.Yu. *Fiziko-khimicheskaya mekhanika guminovykh veshchestv* [Physical and chemical mechanics of humic substances]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1975, 264 p.
7. Emanuel' N.M., Knorre D.G. *Kurs khimicheskoy kinetiki* [Course of chemical kinetics]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1984, 463 p.
8. Belopol'skiy A.P., Urusov V.V. *Okislenie ferrosulfata v rastvore so svobodnym kislorodom* [Oxidation of

- description // *Chemosphere*.– 2007.– V.68, №11.– Pp.2080-2084.
11. Смотраев Р.В., Манидина Е.А. Определение кинетических характеристик процесса абсорбции диоксида серы электрохимически обработанным поглощающим раствором // Труды Одесского политехнического университета.– 2013.– Т.42, №3.– С.222-226.
 12. Савичев О.Г. Химический состав болотных вод на территории Томской области (Западная Сибирь) и их взаимодействие с минеральными и органоминеральными соединениями // Известия Томского политехнического университета.– 2009.– Т.314, №1.– С.72-77.
 13. Sorkina T.A., Aseeva A.A., Pankratov D.A., Goodilin E.A., Perminova I.V., Polyakov A.Y., Goldt A.E., Kulikova N.A., Philippova O.I., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V. Nature-inspired soluble iron-rich humic compounds: new look at the structure and properties // *Journal of Soils and Sediments*.– 2014.– V.14, №2.– Pp.261-268.
 14. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. Кинетика химических реакций.– М: Изд-во МГУ, 1995.– 351 с.
 9. Getskin D.S., Ponomarev V.D. *O mekhanizme okisleniya ionov dvukhvalentnogo zheleza kislorodom v gidrometallurgii tsinka* [The mechanism of oxidation of ferrous ions by oxygen in zinc hydrometallurgy]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry]. 1956, vol.29, no.29, pp.981-987.
 10. Morgan B., Lahav O. [The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O₂ in aqueous solution – basic principles and a simple heuristic description]. *Chemosphere*, 2007, vol.68, no.11, pp.2080-2084.
 11. Smotraev R.V., Manidina E.A. *Opredelenie kineticheskikh kharakteristik protsessa absorptsii dioksida sery elektrokhimicheski obrabotannym poglotitel'nyim rastvorom* [Determination of the Kinetic Characteristics of the Process of Absorption of Sulfur Dioxide by an Electrochemically Treated Absorption Solution]. *Trudy Odesskogo politekhnicheskogo universiteta* [Proceedings of the Odessa Polytechnic University]. 2013, vol.42, no.3, pp.222-226.
 12. Savichev O.G. *Khimicheskiy sostav bolotnykh vod na territorii Tomskoy oblasti (Zapadnaya Sibir') i ikh vzaimodeystvie s mineral'nymi i organomineral'nymi soedineniyami* [The chemical composition of swamp waters in the territory of the Tomsk region (Western Siberia) and their interaction with mineral and organomineral compounds]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of the Tomsk Polytechnic University]. 2009, vol.314, no.1, pp.72-77.
 13. Sorkina T.A., Aseeva A.A., Pankratov D.A., Goodilin E.A., Perminova I.V., Polyakov A.Y., Goldt A.E., Kulikova N.A., Philippova O.I., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V. [Nature-inspired soluble iron-rich humic compounds: new look at the structure and properties]. *Journal of Soils and Sediments*, 2014, vol.14, no.2, pp.261-268.
 14. Semiokhin I.A., Strakhov B.V., Osipov A.I. *Kinetika khimicheskikh reaktsiy* [Kinetics of chemical reactions]. Moscow, MSU Publ., 1995, 351 p.

Ф. А. Мамедзаде (асп.), М. Н. Амирасланова (д.х.н., доц., зав. лаб.),
Р. А. Рустамов (к.х.н., доц., в.н.с.), С. Ф. Ахмедбекова (к.х.н., в.н.с.), Э. И. Азизбейли (спец.)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОЛИГОМЕРНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ОКСИДА ПРОПИЛЕНА И ИМИДАЗОЛИНА НА ОСНОВЕ ДИСТИЛЛИРОВАННЫХ ПРИРОДНЫХ НЕФТЯНЫХ КИСЛОТ И ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНОВ

*Институт Нефтехимических Процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева,
лаборатория «Азотсодержащие соединения»
AZ 1025, Республика Азербайджан, г. Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: fidan.m.deh@gmail.com*

F. A. Mammadzada, M. N. Amiraslanova,
R. A. Rustamov, S. F. Ahmadbekova, E. I. Azizbeyli

SYNTHESIS AND STUDY OF OLIGOMERIC DERIVATIVES OF PROPYLENE OXIDE AND IMIDAZOLINE BASED ON DISTILLED NATURAL PETROLEUM ACIDS AND POLYETHYLENEPOLYAMINES

*Institute of Petrochemical Processes named acad. Yu. G. Mamedaliev
30, Prospekt Khodzhalı Str., AZ 1025, Baku, Azerbaijan Republic; e-mail: : fidan.m.deh@gmail.com*

Синтезирован новый ряд олигомерных соединений, являющихся продуктом оксипропилирования имидазолинов, полученных на основе дистиллированных природных нефтяных кислот и полиэтиленполиаминов. Описаны условия синтеза при мольном соотношении имидазолина к оксиду пропилена 1:5–40. Исследованы их физико-химические свойства, растворимость в различных растворителях. Изучена структура полученных оксипропилатов методом ИК-спектроскопии. Приведен механизм процесса, обсуждена зависимость оптических плотностей основных функциональных групп и фрагментов от количественного состава олигомерных оксипропилатов.

Ключевые слова: имидазолин; нефтесобирающие и нефтесодержащие соединения; оксид пропилена; оксипропилирование; поверхностно-активные реагенты.

Оксиалкилированные амины широко применяются в качестве антикоррозионных присадок, поверхностно-активных веществ, присадок к различным топливам, в фармацевтической промышленности, а также во многих отраслях народного хозяйства. Рекомендовано использование маслорастворимых олигомеров фенольных соединений (фенола, *n*-алкил/ C_8 – C_{12} /фенолов) и бензогуана-

A new series of oligomeric compounds, which are the product of oxypropylation of imidazolines based on distilled natural petroleum acids and polyethylene-polyamines, has been synthesized. Synthesis conditions are described for a molar ratio of imidazoline to propylene oxide of 1:5–40. Their physico-chemical properties and solubility in various solvents have been studied. The structure of the obtained hydroxypropylates was studied by IR spectroscopy. The mechanism of the process is presented, and the dependence of the optical densities of the main functional groups and fragments on the quantitative composition of oligomeric oxypropylates is discussed.

Key words: imidazoline; oil-collecting and oil-dispersing compounds; oxypropylation; propylene oxide; surface-active reagents.

мина (1,3-диамин-5-фенил-2,4,6-триамина) с оксидом пропилена, а также самого бензогуанамина с оксидом пропилена ¹ в качестве присадок различного назначения: антимикробных, противоизносных, моющих, загущающих, депрессорных, антиокислительных – в составе моторного (на примере базового моторного масла марки М-8) и индустриального (на примере масла марки И-40) масел ².

Растворимость в нефти и маслах, а кроме того, одновременное наличие как гидрофобных,

Дата поступления 09.08.22

так и гидрофильных групп в макромолекулах синтезированных оксипропилатов определили их эффективность в качестве нефтесобирающих и нефтесепараторных реагентов для удаления пятна разлитой нефти с поверхности воды ³⁻⁵.

Учитывая перспективность применения продуктов оксипропилирования аминных соединений, представляет интерес поиск нового ряда подобных составов, обладающих вышеуказанными функциональными свойствами. С этой целью проведены синтез и изучение свойств олигомерных оксипропилатов имидазолиновых соединений, содержащих аминные фрагменты.

Экспериментальная часть

В качестве исходного имидазолина выбрано соединение, синтезированное взаимодействием дистиллированных природных нефтяных кислот (ДПНК) с полиэтиленполиаминами (ПЭПА) при их мольном соотношении 3:1 по известной методике ⁶. ДПНК получают дистилляцией нефтяных кислот, которые в составе нефти различных месторождений варьируются в пределах ~0.1–2 %. Содержание минеральных масел в составе природных нефтяных кислот равно 1.7%, кислотное число – 265 мг КОН/г, плотность – 0.960 г/см³. Средняя молекулярная масса ПЭПА равна ~220, температура кипения при атмосферном давлении – 205–268 °С, температура замерзания: –21 °С, значение плотности при 20 °С – 0.990 г/см³, содержание азота – 33.7%. При взаимодействии ДПНК с ПЭПА, вероятно, происходит формирование имидазолиновых циклов по краям полиаминной цепи, возможно образование амидных фрагментов и в середине цепи. Имеет значение наличие в составе конечного продукта аминных фрагментов, которые активно взаимодействуют с оксидом пропилена в процессе олиго-

меризации, что было предусмотрено при выборе мольного соотношения исходных реагентов.

Оксид пропилена – промышленный продукт завода «Оргсинтез» в городе Сумгаит Азербайджанской Республики с чистотой 99.96%, молекулярной массой 58, плотностью 0.83 г/см³, температурой кипения 35 °С, и коэффициентом преломления n_D^{20} 1.3667.

Являясь одностадийным, процесс синтеза олигомерных оксипропилатов отличается простотой с технологической точки зрения. В реактор качающегося автоклава загружается необходимое количество имидазолина, синтезированного реакцией ДПНК и ПЭПА при их мольном соотношении соответственно 3:1 и оксида пропилена. Нагрев при непрерывном перемешивании продолжается до начала снижения давления после достижения максимального значения. Падение давления до 0 атм указывает на почти полную конверсию оксида пропилена и следовательно завершение реакции. Продолжительность процесса 3.5–5.5 ч. Олигомерные продукты оксипропилирования имидазолина, извлеченные из емкости автоклава после охлаждения системы представляют собой, вязкие темно-бурые жидкости, текущие при комнатной температуре. Для определения конверсии оксида пропилена и удаления его непрореагировавшего остатка проведена отгонка. Мольные соотношения имидазолина и оксида пропилена, условия проведения реакций оксипропилирования имидазолина приведены в табл. 1. Средняя молекулярная масса имидазолина равна ~800.

Результаты и обсуждение

Структура полученных оксипропилатов изучена методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры образцов регистрировали на ИК-Фурье микроскопе LUMOS (фирма BRUKER, Германия) в диапазоне волновых частот 600–4000 см⁻¹.

Таблица 1

Мольные соотношения имидазолина и оксида пропилена, условия проведения реакции оксипропилирования имидазолина

№	Мольные соотн. имида- золина и оксида пропилена	Масса исх. компонентов, г		t / t_{max} °С	$P_{max} /$ $P_{кон.}$ атм	Продолжи- тельность процесса, ч	Конверсия оксида пропилена, %	Выход олигомерного продукта		Потери	
		имида- золин	оксид пропилена					г	%	г	%
1	1:5	32	11.6	240/254	12/3.8	3.5	97.8	40.14	91.85	3.56	8.15
2	1:10	32	24	209/218	19/4	5.5	99	53.11	94.84	2.89	5.16
3	1:15	32	34.8	221/227	20.5/4	5.5	98	64.15	96.03	2.65	3.97
4	1:20	26.7	38.7	242/258	37/4	5	98.3	63.31	96.45	2.33	3.55
5	1:25	11.4	20.7	250/273	18/0	5	97	28.6	89.1	3.5	10.9
6	1:30	11.4	25	252/265	25/0	5	98.6	34.42	94.51	2	5.49
7	1:35	11.4	29	257/267	25/0	3.5	97.5	34.07	85.18	5.93	14.82
8	1:40	9	26	254/269	26/0	4.5	98.2	33.50	95.71	1.5	4.29

Примечание: t^* – температура, при которой давление начинает падать

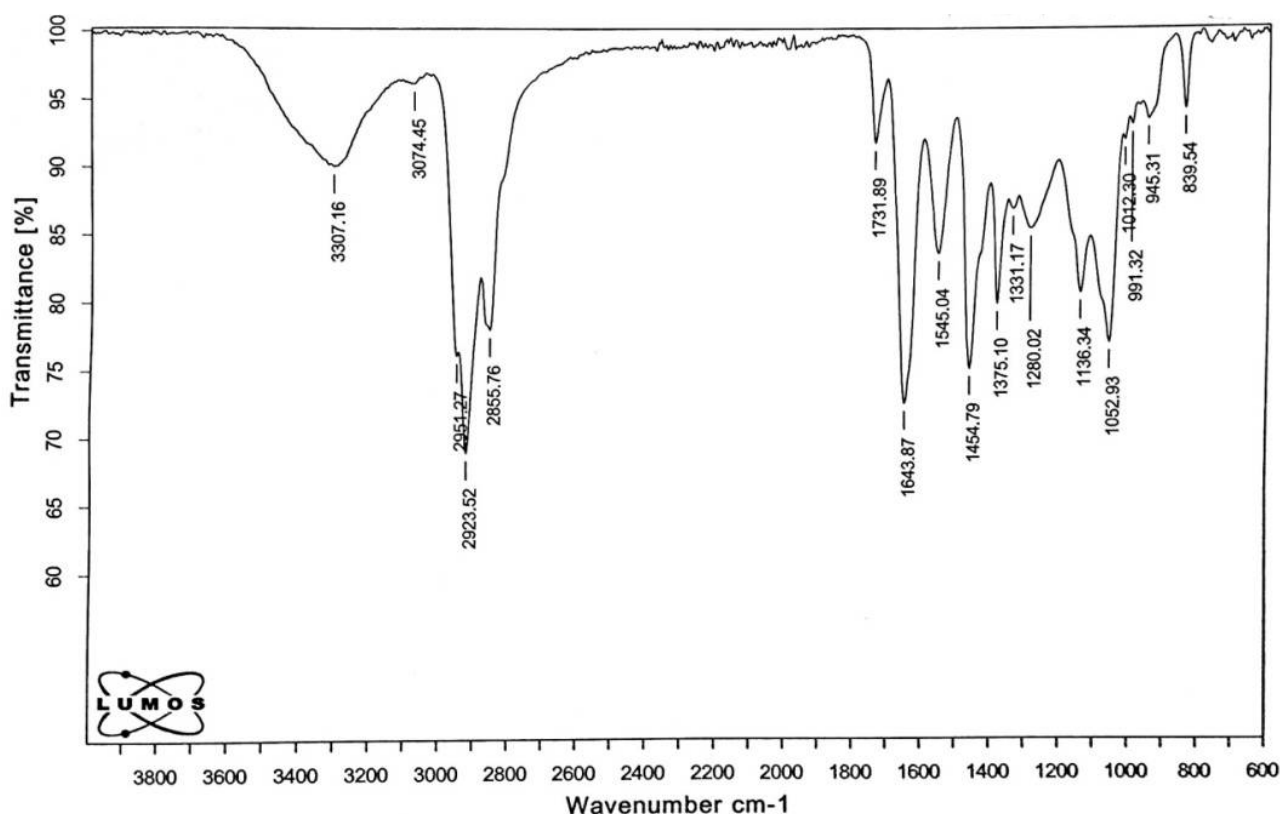


Рис. 1. ИК-спектр олигомерных продуктов оксипропилирования имидазолина на основе ДПНК и ПЭПА, полученного при их мольном соотношении 3:1.

На рис. 1 приведен ИК- спектр продукта взаимодействия имидазолина с оксидом пропилена при их мольном соотношении 1:5.

На ИК-спектре обнаружены следующие полосы поглощения: деформационные (1375 , 1454 см^{-1}) и валентные (2855 , 2923 , 2951 см^{-1}) колебания С–Н связи CH_3 - и CH_2 -групп; валентные (1643 см^{-1}) колебания С=N связи; деформационные (1545 см^{-1}) колебания N–H связи; валентные (1280 см^{-1}) колебания С–N связи; валентные (3307 см^{-1}) колебания Н–О связи спиртовой группы; валентные (1052 см^{-1}) колебания С–О связи спиртовой группы.

Следует отметить, что на спектре наблюдается слабая полоса поглощения при 1731 см^{-1} , характерная для С=О связи. Ее наличие можно объяснить с возможным образованием амидных фрагментов, включающих карбонильную группу, в процессе синтеза имидазолинов.

Аналогичным образом сняты ИК-спектры олигомерных оксипропилатов имидазолинов, в которых количество оксида пропилена на 1 моль азотсодержащего соединения варьировалось в интервале 10–40 моль с разницей в 5 моль. В спектрах всех образцов обнаружены идентичные приведенным на рис. 1 полосы поглощения с небольшими смещениями. К примеру: деформационные (1374 – 1375 , 1454 – 1455 см^{-1}) и валентные (2866 –

2871 , 2921 – 2927 , 2951 – 2964 см^{-1}) колебания С–Н связи CH_3 - и CH_2 -групп; валентные (1645 – 1648 см^{-1}) колебания С=N связи; деформационные (1542 – 1578 см^{-1}) колебания N–H связи; валентные (1260 – 1284 см^{-1}) колебания С=N связи; валентные (3338 – 3407 см^{-1}) колебания Н–О связи спиртовой группы; валентные (1046 – 1092 см^{-1}) колебания С–О связи спиртовой группы. Таким же образом во всех спектрах зарегистрированы полосы поглощения очень слабой интенсивности при 1713 – 1714 , 1731 – 1732 см^{-1} , характерные для С=О групп, объяснение чему приведено выше.

Исследовано изменение оптических плотностей основных связей синтезированных олигомерных продуктов оксипропилирования имидазолина в зависимости от мольного соотношения исходных компонентов – имидазолина и оксида пропилена. Оптические плотности основных связей олигомерных оксипропилатов были определены с помощью специальных функций ИК-Фурье микроскопа LUMOS (фирма BRUKER, Германия). Результаты приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, с увеличением мольного количества оксида пропилена, значения оптических плотностей С=N связей уменьшаются, чего и следовало ожидать. Это связано с увеличением содержания оксипропиленовых фрагментов в олигомерной цепи. Изменение оптических плотнос-

Оптическая плотность основных связей олигомерных оксипропилатов

№	Молярное соотношение имидазолина и оксида пропилена	C=N (1643-1648 см ⁻¹)	N-H (1542-1578 см ⁻¹)	C-O (1046-1092 см ⁻¹)	O-H (3307-3407 см ⁻¹)
1	1:5	0.140	0.078	0.113	0.046
2	1:10	0.105	0.043	0.174	0.031
3	1:15	0.073	0.022	0.209	0.035
4	1:20	0.058	0.024	0.161 (1053 см ⁻¹) 0.162 (1082 см ⁻¹)	0.051
5	1:25	0.048	0.027	0.150 (1047 см ⁻¹) 0.109 (1076 см ⁻¹)	0.060
6	1:30	0.049	0.029	0.192	0.071
7	1:35	0.045	0.020	0.178	0.059
8	1:40	0.039	0.031	0.205	0.073

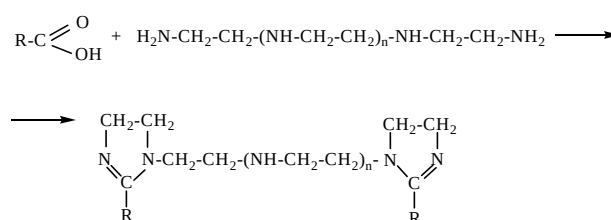
тей N-H связей ощутимо в пределах количества оксида пропиленна в реакции 5–15 молей в расчете на 1 моль имидазолина, так как значение снижается от 0.078 до 0.022. При дальнейшем увеличении числа молей оксида пропиленна изменений практически не наблюдается. Вполне закономерно повышение интенсивности взаимодействия исходных компонентов при увеличении содержания одного из них, притом речь идет о функционально активных фрагментах, которые непосредственно участвуют в реакции. Следовало бы ожидать снижение значений оптических плотностей соответствующих групп до конца, чего не происходит. Возможно наложение сигналов N-H и O-H связей спиртовой группы, что может повлиять на результаты.

Значения оптических плотностей C-O связи спиртовой группы в образцах в основном увеличиваются по мере увеличения числа молей эпоксидного соединения на 1 моль имидазолина в реакциях их синтеза, но при количестве оксида пропиленна на 1 моль имидазолина выше 30 молей значительных изменений не наблюдается. Рост интенсивности C-O связи спиртовой группы в данном ряду объясняется раскрытием эпоксидных циклов с превращением в спиртовые фрагменты.

Что касается O-H связи спиртовой группы в составе олигомерных образцов, значения их оптических плотностей закономерно повышаются по мере увеличения числа молей оксида пропиленна в расчете на 1 моль имидазолина в процессе их синтеза, имеются некоторые исключения. Раскрытие каждого эпоксидного цикла сопровождается образованием новых O-H фрагментов, но последние аналогично расходуются при росте цепи. Целесообразно учитывать вышеупомянутые предположения о наложении пиков N-H и O-H связей спиртовой группы, что может отразиться на показателях.

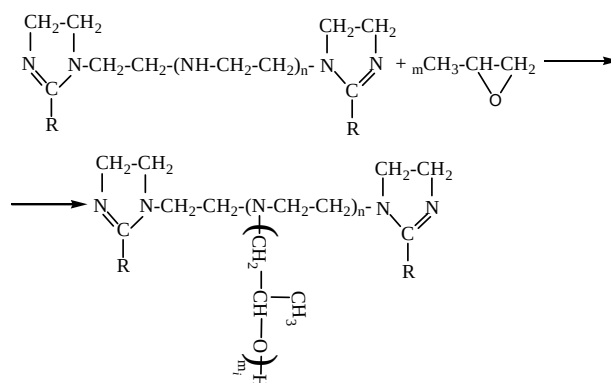
Исследуя структурные параметры синтезированных олигомерных производных, процесс взаимодействия имидазолина с оксидом пропиленна можно выразить следующим образом.

1. Синтез имидазолина:



2. Синтез оксипропилатов имидазолина.

Аминные фрагменты в составе имидазолина реагируют с оксидом пропиленна:



где $\sum m_i = m$ (число молей оксида пропиленна); $n = 4-5$.

Как видно из приведенной схемы, реакция происходит между аминными группами и молекулами оксида пропиленна с последующим ростом оксипропиленовой цепи. В процессе взаимодействия могут участвовать все аминные группы с подвижными атомами азота, раскрытие эпоксидных циклов происходит по правилу Красуского – пре-

имущественно по связи между атомом кислорода и менее замещенным углеродным атомом.

Физико-химические свойства синтезированных оксипропилатов представлены в табл. 3, 4.

Как видно из табл. 3, показатели преломления оксипропилатов, полученных при мольном соотношении имидазолина к оксиду пропилена 1:(5–40), колеблются в пределах $n_D^{20} = 1.4951–1.4525$. Относительная плотность меняется соответственно в интервале $d_4^{20} = 1.027–0.992$. В основном с увеличением мольного количества оксида пропилена наблюдается уменьшение значений показателя преломления и относительной плотности в ряду полученных продуктов.

Содержание нелетучих веществ в составе синтезированных олигомерных соединений было определено соответственно ГОСТ 31939-2012. В целом можно отметить обратную зависимость массовой доли нелетучих веществ по мере возрастания числа молей взятого в реакции оксида пропилена. Самое высокое значение содержания нелетучих веществ 98.05% отмечено для олигомеров, полученных при мольном соотношении имидазолина к оксиду пропилена 1:10, самое низкое значение 57.58% – соответственно при 1:40.

Из-за несколько густой консистенции продуктов определение их кинематических вязкостей при 20 °С оказалось затруднительным, так например, один из олигомеров (мольное соотношение имидазолина к оксиду пропилена 1:20) выдал слишком большое значение: 958.74 мм²/с. По этой причине вязкости остальных оксипропилатов фиксировали при 40 °С на приборе Stabinger SVM – в пределах от 42.971 мм²/с (1:25) до 373.58 мм²/с (1:15). Четкой закономерности при этом не наблюдается.

С увеличением мольного содержания оксида пропилена в олигомерном продукте прослеживается заметное снижение температуры застывания. Так, при мольном соотношении имидазолина и оксида пропилена 1:5 получены оксипропилаты с температурой застывания +6 °С, а для полученных при мольном соотношении имидазолина и оксида пропилена 1:40 олигомерных производных этот показатель значительно ниже: –30°С. Притом, полученные оксипропилаты демонстрируют достаточно низкие температуры застывания, начиная с соотношения имидазолина к оксиду пропилена уже при 1:25 (–24 °С).

Таблица 3

Физико-химические показатели синтезированных оксипропилатов имидазолина

№	Мольное соотно- и имидазолина и оксида пропи- лена	Внешний вид	Относитель- ная плотность d_4^{20}	Содержание нелетучих веществ, %	Кинем. вязкость, мм ² /с (при 40 °С)	Показатель преломле- ния, n_D^{20}	Темп. засты- вания, °С
1	1:5	густая, вязкая масса темно-бурого цвета	1.027	91.6	-	1.4951	-
2	1:10	вязкая, текучая жид- кость темно-бурого цвета	1.014	98.05	-	1.4875	+8
3	1:15	--	1.015	93.62	373.58	1.4802	+6
4	1:20	--	1.003	76.45	958.74 (при 20 °С)	1.4768	-6
5	1:25	--	0.985	63.37	42.971	1.4700	-24
6	1:30	--	0.986	62.25	67.929	1.4685	-24
7	1:35	--	0.948	63.91	57.949	1.4676	-26
8	1:40	--	0.992	57.58	69.911	1.4525	-30

Таблица 4

Растворимость олигомерных оксипропилатов имидазолина

№	Мольное соотноше- ние имидазолина и оксида пропилена	Вода	Этанол	Изопро- панол	n-Бута- нол	Диметил- формамид	То- луол	Бензол	Бензин	Керосин	Диоксан	Уайт- спирит
1	1:5	-	+	+	+	+	+	+	±	±	+	±
2	1:10	-	+	+	+	+	+	+	±	±	+	±
3	1:15	-	+	+	+	+	+	+	±	±	+	±
4	1:20	-	+	+	+	+	+	+	±	±	+	±
5	1:25	-	+	+	+	+	+	+	±	±	+	±
6	1:30	-	+	+	+	+	+	+	±	±	+	±
7	1:35	-	+	+	+	+	+	+	±	±	+	±
8	1:40	-	+	+	+	+	+	+	±	±	+	±

Примечание: (+) – растворяется, (–) – не растворяется, (±) – частично растворяется.

Из табл. 4 очевидно, что синтезированные олигомеры полностью растворяются в таких полярных растворителях, как этиловый, изопропиловый, *n*-бутиловый спирты, диметилформамид, диоксан. Из числа неполярных растворителей олигомеры растворяются в бензоле, толуоле, уайт-спирит, бензине и керосине – в последних трех наблюдается частичное растворение. В керосине и бензине можно добиться абсолютного растворения олигомеров в растворах с концентрацией не выше 0.1% для продуктов с молярным соотношением имидазолина к оксиду пропилену в ин-

тервале от 1:5 до 1:25, а продукты с более высоким числом молей оксида пропилену в расчете на 1 моль имидазолина полностью растворяются при концентрации раствора 0.3% и ниже.

Таким образом, проведены исследования по синтезу и изучению структуры, физико-химических свойств олигомерных оксипропилатов имидазолина, полученного на основе дистиллированных природных нефтяных кислот и полиэтиленполиамин. Проводятся работы по определению нефтесобирающих и нефтесобирающих свойств синтезированных соединений.

Литература

1. Амирасланова М.Н. Новые способы получения азотсодержащих фенольных олигомеров // Азербайджанское Нефтяное Хозяйство. – 2009. – №10. – С.34-42.
2. Амирасланова М.Н., Абдуллаев Я.Г., Рустамов Р.А. и др. Пути практического применения азотсодержащих фенольных олигомеров // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. – 2010. – №1(41). – С.19-23.
3. Tantawy A.H., Asadov Z.H., Azizov A.H., Rahimov R.A., Zarbaliyeva I.A. Synthesis of new, ecologically safe and efficient oil slick-collecting and dispersing agents based on oleic acid and its propoxylation products // Arabian Journal for Science and Engineering. – 2014. – V.39, №7. – Pp.5437-5444.
4. Asadov Z.H., Zargarova S.H., Zarbaliyeva I.A. Propoxylation of aliphatic amines by propylene oxide // Chemical Problems. – 2017. – №1. – Pp.44-50.
5. Амирасланова М.Н., Сеидов Н.М., Алиева Н.М., Рустамов Р.А., Мустафаев А.М., Рзаев А.Х. Исследование нефтесобирающих свойств азотсодержащих оксипропилатов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2013. – №5. – С.32-34.
6. Абдуллаева Н.Р., Амирасланова М.Н., Мустафаев А.М., Алиева Л.И., Рустамов Р.А., Мамедзаде Ф.А., Алиева Ш.Р., Алиева А.П. Синтез фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных имидазолинами на основе природных нефтяных кислот и полиаминов // Пластические массы. – 2018. – №5-6. – С.19-21.

References

1. Amiraslanova M.N. *Novyye sposoby polucheniya azotsoderzhashchikh fenol'nykh oligomerov* [New methods for obtaining nitrogen-containing phenolic oligomers]. *Azerbaydzhanskoye Neftyanoye Khozyaystvo* [Azerbaijan Oil Industry], 2009, no.10, pp.34-42.
2. Amiraslanova M.N., Abdullayev YA.G., Rustamov R.A. and etc. *Puti prakticheskogo primeneniya azotsoderzhashchikh fenol'nykh oligomerov* [Ways of practical application of nitrogen-containing phenolic oligomers]. *Protsessy neftekhimii i neftepererabotki* [Processes of petrochemistry and oil refining], 2010, no.1(41), pp.19-23.
3. Tantawy A.H., Asadov Z.H., Azizov A.H., Rahimov R.A., Zarbaliyeva I.A. [Synthesis of new, ecologically safe and efficient oil slick-collecting and dispersing agents based on oleic acid and its propoxylation products]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2014, vol.39, no.7, pp.5437-5444.
4. Asadov Z.H., Zargarova S.H., Zarbaliyeva I.A. [Propoxylation of aliphatic amines by propylene oxide]. *Chemical Problems*, 2017, no.1, pp.44-50.
5. Amiraslanova M.N., Seidov N.M., Aliyeva N.M., Rustamov R.A., Mustafayev A.M., Rzaev A.Kh. *Issledovaniye neftesobirayushchikh svoystv azotsoderzhashchikh oksipropilatov* [Study of the oil-collecting properties of nitrogen-containing oxypropylates]. *Mir nefteproduktov. Vestnik neftyanoykh kompaniy* [World of petroleum products], 2013, no.5, pp.32-34.
6. Abdullayeva N.R., Amiraslanova M.N., Mustafayev A.M., Aliyeva L.I., Rustamov R.A., Mamedzade F.A., Aliyeva Sh.R., Aliyeva A.P. *Sintez fenolformal'degidnykh oligomerov, modifitsirovannykh imidazolinami na osnove prirodnnykh neftyanoykh kislot i poliaminov* [Synthesis of phenol-formaldehyde oligomers modified with imidazolines based on natural petroleum acids and polyamines]. *Plasticheskiye massy* [Plastics], 2018, no.5-6, pp.19-21.

С. В. Станкевич (к.с.-х.н., н.с.), Н. К. Лысенко (лаб.)

ПРИМЕНЕНИЕ АКУСТИЧЕСКОЙ КАВИТАЦИИ ДЛЯ СОКРАЩЕНИЯ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ГИДРОЛИЗА БЕЛКОВ

Сибирский федеральный научный центр агробиотехнологии Российской Академии наук,
лаборатория качества и безопасности отдела пищевых систем и биотехнологий
630501, г. Краснообск, ул. Центральная, 2б; e-mail: sveticstank@yandex.ru

S. V. Stankevich, N. K. Lysenko

ACOUSTIC CAVITATION'S APPLICATION FOR THE DECREASE OF TIME REQUIRED FOR PROTEIN ACIDIC HYDRIOLISIS

Siberian Federal Research Center of Agrobiotechnologies of the Russian Academy of Sciences
2b, Tsentralnaya Str., 630501, Krasnoobsk, Russia; e-mail: sveticstank@yandex.ru

Представлены результаты исследования влияния трехчасового воздействия акустической кавитации на продолжительность кислотного гидролиза сырья, содержащего белок (пера сельскохозяйственной птицы кур-несушек). Проведено сравнение результатов гидролиза по концентрациям в пробах глицина, серина, гистидина, аланина, пролина, тирозина, треонина, лейцина, изолейцина, триптофана, фенилаланина, аспаргиновой и глутаминовой аминокислот, а также их суммам. Концентрации аминокислот в контрольной и опытных пробах были определены методом высокоэффективной микроколоночной жидкостной хроматографии. Установлено, что после трехчасового воздействия на сырье акустической кавитации, за 6 ч кислотного гидролиза при нагревании до 120 °С удастся превысить уровень концентраций аминокислот, достигаемый за 14 ч стандартного кислотного гидролиза (протекающего также при 120 °С). Продолжительность всего технологического процесса обработки сырья в результате воздействия акустической кавитации была сокращена с 14 до 9 ч. Анализ опытных проб показал, что при переходе от одного к двум часам акустической кавитации общее содержание аминокислот возрастает на 77.80%, при переходе от двух к трем часам – увеличивается еще на 31.30%. В свою очередь, предварительное трехчасовое воздействие на сырье акустической кавитации позволяет на 36.60% превысить общее содержание аминокислот, достигаемое обычным кислотным гидролизом (содержание аминокислот в контрольной пробе).

Ключевые слова: акустическая кавитация; аминокислоты; высокоэффективная жидкостная хроматография; кислотный гидролиз; перо кур-несушек; ультразвук.

Дата поступления 14.07.22

In the following article there was demonstrated the decrease of the amount of time required for the acidic hydrolysis of a substance containing protein (plumage of laying hens) from fourteen to six hours due to the impact of acoustic cavitation (caused by the exposure of material to the ultrasound with the power of 100 watts). The results of hydrolysis were compared by the concentrations of glycine, serine, histidine, alanine, proline, tyrosine, threonine, leucine, isoleucine, tryptophan, phenylalanine, aspartic and glutamic acids. The concentrations of amino acids in the control and experimental samples were determined by high performance microcolumn liquid chromatography.. The discovered fact was that the amino acids concentrations level presented in the control sample (after fourteen hours of acidic hydrolysis under the heat of 120 °C) will be exceeded if the experimental sample has endured the impact of three-hour acoustic cavitation (caused by the exposure to the ultrasound with the power of 100 watts), even though acidic hydrolysis's duration is not fourteen, but only six hours. The whole amino acids extraction process's duration was therefore diminished from fourteen to nine hours. According to the experimental samples' analyzes' results, the total amino acids concentration increases on 77.80% after switching from one to two hours of acoustic cavitation's active impact as well as it increases on 31.30% after switching from two to three hours of exposure. Moreover, the 36.60% exceedance of amino acids concentrations presented in the control sample (that endured standard acidic hydrolysis with no exposure to the ultrasound) was achieved with the impact of three-hour acoustic cavitation (caused by the exposure to the ultrasound) before the hydrolysis.

Key words: acidic hydrolysis; acoustic cavitation; amino acids; high resolution liquid chromatography; laying hens plumage; ultrasound.

Акустическая кавитация – образование в результате воздействия акустических (в данном случае, ультразвуковых) волн в жидкости полостей, заполненных газом, паром или их смесью (кавитационных пузырей). Дальнейшее сокращение кавитационного пузыря происходит с большой скоростью и сопровождается звуковым импульсом (который при столкновении с твердой поверхностью действует, как гидравлический удар, т.е. ударная волна), тем более сильным, чем меньше газа содержится в пузыре. При необходимой степени развития кавитации поверхность объекта гидролиза будет разрушаться от многократных ударов, возникающих при схлопывании кавитационных пузырей ¹⁻³.

Целью данной работы было определение влияния акустической кавитации на продолжительность кислотного гидролиза белоксодержащего сырья.

Для осуществления цели были поставлены следующие задачи:

1. Обосновать воздействие явления кавитации на скорость гидролиза полипептидов.
2. Установить влияние акустической кавитации на продолжительность процесса кислотного гидролиза белоксодержащего сырья (пера) с целью получения аминокислот.

Несмотря на то, что по форме реакции гидролиза могут быть отнесены к реакциям первого порядка (поскольку концентрация молекул воды или участвующих в реакции ионов стремится к постоянной величине), по содержанию гидролиз в общем случае является необратимой реакцией второго порядка, что отражается как в уравнениях реакций гидролиза, так и в кинетике самого процесса. Это позволяет также отнести гидролиз к реакциям псевдопервого порядка ⁴.

Так, по содержанию реакции первого порядка спонтанны в том смысле, что их течение практически никак не зависит от присутствия молекул других веществ, следовательно, период полураспада исходного вещества практически не определяется его количеством. Напротив, время полураспада для необратимых реакций второго порядка обратно пропорционально количеству исходного вещества, следовательно, скорость реакций второго порядка, к которым может быть отнесен гидролиз, тем выше, чем больше исходное количество вещества ⁴.

Таким образом, чтобы достичь тех же концентраций продуктов гидролиза (аминокислот), за меньший промежуток времени, сократив таким образом длительность процесса, необходимо увеличить концентрации исходных веществ (полипептидов). Это увеличит скорость течения гидролиза и таким образом сократит длительность пе-

риода полураспада реакции гидролиза, по, сути, сократив его продолжительность.

Концентрация исходного вещества на условный момент начала гидролиза была увеличена путем предварительного разрушения структуры образца-объекта гидролиза посредством воздействия на его поверхность акустической кавитации. Повреждение структуры поверхности образца ускорило его растворение, в том числе в качестве линейных макромолекул полипептидов, которые и являлись исходным веществом в реакциях гидролиза.

Явление акустической кавитации можно описать как обратимое испарение жидкости в результате того, что в отдельных ее частях давление при распространении акустических волн, становится меньшим либо равным тому значению, которым при данной температуре характеризуется сосуществование жидкой и газовой фаз растворителя (температура, напротив, повышается и становится больше либо равной величине, характеризующей при данном давлении сосуществование газовой и жидкой фазы растворителя) ⁵.

Известно, что частично энергия акустических волн (и кинетическая энергия движущихся частей жидкости) переходит в энергию теплового колебания молекул компонентов жидкой фазы, в которой они распространяются. Иначе говоря, кавитация обладает тепловым эффектом. Таким образом, условия установления фазового равновесия достигаются, с одной стороны, в результате теплового эффекта кавитации, а с другой стороны, в результате возникновения разряжения (снижения давления) в отдельных частях жидкости вследствие больших местных скоростей в потоке движущейся капельной (несжимаемой) жидкости, что также обусловлено распространением акустических волн ^{6,7}.

Тепловой эффект кавитации также связывают с разрядными явлениями на поверхности кавитационных пузырей, возникающими на этапе их сжатия – они связаны с тем, что образующиеся при диссоциации молекул воды гидроксид-анионы вследствие отрицательного заряда обладают избыточной энергией, следовательно концентрируются на поверхности границы раздела фаз, в том числе на поверхности границы раздела фазы насыщенного пара жидкости и жидкой фазы вещества (поверхности кавитационного пузыря) ⁸.

Переход энергии акустических колебаний в теплоту обуславливает избыток свободной внутренней энергии в системе. Так, энтальпия системы, которая в своем определении содержит величину свободной внутренней энергии, становится промежуточной между энтальпией жидкой и газовой фазы, что приводит к возникновению фазово-

го перехода. Схлопывание кавитационного пузыря характеризует завершение фазового перехода и возврат энтальпии до уровня жидкой фазы вещества⁹.

Таким образом, при прохождении акустических волн через систему из твердого объекта гидролиза и жидкости-среды гидролиза в ней возникает нагрев и появляются участки разряжения, что приводит к возникновению кавитационных пузырей, схлопывание которых сопровождается образованием ударной волны и через это приводит к повреждению поверхности границы раздела твердой и жидкой фазы, то есть поверхности объекта гидролиза^{1, 2, 10}.

В свою очередь, повреждение поверхности объекта гидролиза при акустической кавитации облегчает его растворение в качестве макромолекул полипептидов. В результате того, что на момент условного начала кислотного гидролиза (момент помещения пробы в термостат и начала нагревания до 120 °С) количество полипептидов в пробе, подвергнутой кавитации, было выше, чем в контрольной пробе, которая не подвергалась воздействию акустической кавитации, скорость образования аминокислот в предварительно обработанной пробе была выше, чем в контрольной.

Материалы и методы

Для установления влияния акустической кавитации на течение кислотного гидролиза были приготовлены пробы белоксодержащего сырья (пера сельскохозяйственной птицы кур-несушек):

проба А, подвергнутая 1 ч акустической кавитации (при мощности акустической волны в 100 Вт/см³, достигнутой посредством прибора УЗТА-04,22-ОМ (производство Россия)) и 6 ч кислотного гидролиза;

проба Б, подвергнутая 2 ч акустической кавитации и 6 ч кислотного гидролиза;

проба В, подвергнутая 3 ч акустической кавитации и 6 ч кислотного гидролиза (табл. 1).

Навески пера массой 1 г растворили в 100 мл разбавленной (1:1) соляной кислоты, поместили сосуд с раствором в холодную водяную баню для предотвращения упаривания раствора. УЗТА-04,22-ОМ закрепили на штативе над раствором. Уровень погружения насадки ультразвукового устройства марки «Волна» регулировали с помощью зажима на штативе. Работа проводилась в вытяжном шкафу.

Кислотный гидролиз был осуществлен по ГОСТ 55569-2013, п.7.2. Были отобраны аликвоты объемом 10 мл растворов проб, их в термостойких виалах поместили в термостат «Binder» (произ-

водство Германия) на 6 ч при нагревании до 120 °С. При проведении гидролиза контрольной пробы, навеска пера массой 0.1 г была растворена в 10.0 мл разбавленной соляной кислоты (1:1), продолжительность гидролиза составила 14 ч при температуре 120 °С

Контрольная проба не подвергалась предварительной обработке ультразвуком, не испытывала воздействие акустической кавитации (табл. 1).

Таблица 1

Схема эксперимента

Параметр гидролиза	Проба			
	Контроль	А	Б	В
Продолжительность гидролиза при 120 °С	14 ч	6 ч	6 ч	6 ч
Продолжительность обработки	0 ч	1 ч	2 ч	3 ч

Примечание: в качестве среды проведения гидролиза в пробах А, Б, В и контрольной пробе был применен раствор соляной кислоты 1:1.

С целью снижения влияния теплового эффекта кавитации на самопроизвольное преждевременное начало гидролиза (до помещения в термостат и начала нагревания до 120 °С), в процессе предварительной обработки ультразвуком пробы охлаждались в водяной бане с постоянной циркуляцией воды комнатной температуры.

Концентрации аминокислот были определены методом высокоэффективной жидкостной микроколоночной хроматографии на хроматографе «Милихром А-02» (производство Россия) при длинах волн 240 нм (опорный канал) и 260 нм (длина волны разметки пиков). Для качественного и количественного определения аминокислот посредством оптического детектора, установленного в хроматографе, было необходимо в процессе подготовки проб произвести их дериватизацию с фенилизотиоцианатом (производство Германия).

Дериватизация аминокислот была осуществлена по ГОСТ 55569-2013, п.7.3. Аликвоты гидролизатов проб объемом 0.05 мл поместили в стеклянные бюксы, досуха упарили в струе теплого воздуха. Затем были добавлены 0.15 мл раствора карбоната натрия с концентрацией 0.1 моль/л и 0.30 мл раствора фенилизотиоцианата. После повторного упаривания осадки аминокислот растворяли в 0.5 мл дистиллированной воды и анализировали.

Результаты и обсуждение

Поскольку все опытные пробы (А, Б, В) находились в течение кислотного гидролиза в одинаковых условиях (6 ч нагревания до 120 °С

Содержание аминокислот в контрольной и опытной пробах, г/ 100 г

Аминокислоты	Проба			
	Контроль	А	Б	В
	Концентрация, г/100 г сырья			
Asp	4.430±0.078	3.640±0.064	4.550±0.107	5.020±0.058**
Glu	6.420±0.177	2.380±0.055	5.180±0.073	7.090±0.193
Ser	2.900±0.050	3.820±0.051	4.030±0.119	4.590±0.082*
Gly	0.550±0.007	0.950±0.010	1.220±0.035	1.970±0.054*
His	4.300±0.105	6.540±0.124	8.840±0.121	9.260±0.302*
Ala	1.560±0.024	2.990±0.058	3.010±0.168	3.130±0.074*
Pro	0.970±0.009	0.550±0.011	1.480±0.030	1.730±0.031*
Tyr	16.670±0.327	2.030±0.045	9.530±0.168	18.77±0.041**
Ile	4.580±0.077	3.100±0.069	4.320±0.100	5.240±0.070**
Phen	1.910±0.021	0.600±0.006	1.880±0.056	1.930±0.132
Lys	0.530±0.015	0.000±0.000	0.750±0.011	0.960±0.025*
Thr	3.660±0.061	1.040±0.023	5.300±0.135	6.210±0.057*
Trp	1.860±0.041	0.930±0.020	1.880±0.034	1.930±0.020
Leu	1.380±0.019	1.740±0.028	1.920±0.055	2.820±0.046*
Сумма	51.720	30.310	53.890	70.650

* Нулевая гипотеза (о том, что различия между концентрациями в пробе В и контрольной пробе случайны) опровергается на 5% уровне значимости ($P < 0.05$).

** Нулевая гипотеза (о том, что различия между концентрациями в пробе В и контрольной пробе случайны) опровергается на 10% уровне значимости ($P < 0.10$).

в растворе соляной кислоты 1:1), то данные эксперимента (табл. 2) свидетельствуют об увеличении концентраций аминокислот в результате увеличения продолжительности предварительной обработки объекта гидролиза ультразвуком, то есть в результате более длительного воздействия на поверхность объекта гидролиза акустической кавитации.

Таким образом, разница в концентрациях аминокислот в пробах А, Б, В (табл. 2) обусловлена различной скоростью течения гидролиза в этих пробах, что напрямую связано с различной продолжительностью предварительного воздействия на поверхность сырья акустической кавитации.

Распространение акустических колебаний в жидкой фазе приводит к возникновению участков разряжения (снижения давления), поскольку в потоке движущейся капельной (несжимаемой) жидкости различными становятся местные скорости, и вещество начинает перемещаться неравномерно. При этом частично энергия акустических колебаний переходит в теплоту, что приводит к росту величины свободной внутренней энергии, вследствие чего энтальпия в этом участке приобретает значение, промежуточное между характерным для газовой и характерным для жидкой фазы. Так начинается фазовый переход – обратимое испарение жидкости в участке разряжения, имеющее форму возникновения кавитационного пузыря. Схлопывание кавитационного пузыря, таким образом, характеризует момент завершения обратимого фазового перехода вследствие возврата давления к нормальной величине, а кроме того, сопровождается образованием ударной волны,

повреждающей поверхность твердого вещества на поверхности границы раздела фаз (поверхность объекта гидролиза – сырья, содержащего белок)⁶.

В отношении природных полимеров это означает разрушение мостиковых связей между параллельными молекулами длинных цепей мономеров. Так, разрушение белковой структуры объекта гидролиза привело к более выраженному течению процессов сольватации молекулами воды – сырье растворилось быстрее, перейдя в раствор в качестве высокомолекулярных соединений (линейных полипептидов).

Гидролиз в общем случае можно отнести к реакциям второго порядка, следовательно, период полураспада для реакции гидролиза обратно пропорционален концентрациям исходных веществ, следовательно, скорость таких реакций прямо пропорциональна их концентрациям. Вследствие множественных гидроударов по поверхности объекта гидролиза, вызванных схлопыванием кавитационных пузырей, повреждалась его структура, что облегчило его растворение, в том числе в качестве макромолекул полипептидов. Это привело к тому, что на условный момент начала гидролиза (момент помещения в термостат и начала нагревания до 120 °С) по сравнению с контрольной пробой, которая не подвергалась предварительной обработке ультразвуком, в опытной пробе концентрация исходного вещества, способного вступить в реакцию гидролиза, была выше, что и привело к более быстрому течению гидролиза, то есть к сокращению его продолжительности⁴.

В результате опыта было установлено, что уровень концентраций аминокислот, представленный в контрольной пробе, подвергнутой нагреванию в течение 14 ч, можно повысить на 36.60% за 6 ч нагревания, если предварительно обработать объект гидролиза ультразвуком в течение 3 ч.

Продолжительность всего процесса получения аминокислот, таким образом, была сокращена с 14 до 9 ч. Таким образом, с помощью явления акустической кавитации можно сократить продолжительность гидролиза.

Литература

1. Аверина Ю.М., Моисеева Н.А., Ныrkov Н.П., Шуvalov Д.А., Курбатов А.Ю. Свойства и эффекты кавитации // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т.32, №14. – С.37-39.
2. Капустин С.В., Красуля О.Н. Применение ультразвуковой кавитации в пищевой промышленности // Интерактивная наука. – 2016. – №2. – С.101-103.
3. Gerold B., Kotopoulis S., Mcdougall C., Mclgloin D., Postema M. et al. Lasernucleated acoustic cavitation in focused ultrasound // Review of Scientific Instruments. – 2011. – V.82, №4. – P.044902.
4. Гусейнов Р.М., Раджабов Р.А. Кинетика химических реакций первого и второго порядка // Химические науки. – 2021. – Т.15, №2. – С.5-8.
5. Виноградов В.Е. Подавление центров кавитации в воде при импульсном растяжении // Письма в журнал технической физики. – 2009. – Т.35, №2. – С.1-7.
6. Котухой А.В., Красовский А.В., Шаплыко В.В., Дежкуннов Н.В. Исследование зависимости активности кавитации от температуры жидкости // Доклады Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники. – 2015. – №6 (92). – С.36-40.
7. Suslick K.S., Didenko Y., Fang M.M., Hyeon T., Kolbeck K.J., McNamara III W.B., Mcleleni M.M., Wong M. Acoustic cavitation and its chemical consequences // Philosophical Transactions of the royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 1999. – V.357, №1751. – Pp.335-353.
8. Федоткин И.М. О возможностях получения избыточной энергии при кавитации // Вопросы получения энергии. – 2009. – Т.9, №2(34). – С.52-64.
9. Zijlstra A. Acoustic Surface Cavitation. – Twente: Physics of Fluids, University of Twente, 2011. – 149 p.
10. Промтов М.А. Перспективы применения кавитационных технологий для интенсификации химико-технологических процессов // Вестник ТГТУ. – 2008. – Т.14, №4. – С.861-869.

References

1. Averina Yu.M., Moiseeva N.A., Nyrkov N.P., Shuvalov D.A., Kurbatov A.Yu. *Svoystva i efekty kavitatsii* [Properties and effects of cavitation]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Advances in chemistry and chemical technology], 2018, vol.32, no.14, pp.37-39.
2. Kapustin S.V., Krasulya O.N. *Primenenie ul'trazvukovoy kavitatsii v pishchevoy promyshlennosti* [The use of ultrasonic cavitation in the food industry]. *Interaktivnaya nauka* [Interactive Science], 2016, no.2, pp.101-103.
3. Gerold B., Kotopoulis S., Mcdougall C., Mclgloin D., Postema M. et al. [Lasernucleated acoustic cavitation in focused ultrasound]. *Review of Scientific Instruments*, 2011, vol.82, no.4, p.044902.
4. Guseynov R.M., Radzhab A. R. *Kinetika khimicheskikh reaktsiy pervogo i vtorogo poryadka* [Chemical Reactions Kinetics of the First and Second Order]. *Khimicheskie nauki* [Chemical Science], 2021, vol.15, no.2, pp.5-8.
5. Vinogradov V.E. *Podavlenie tsentrov kavitatsii v vode pri impul'snom rastyazhenii* [Suppression of cavitation centers in water under pulsed tension]. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoy fiziki* [Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters], 2009, vol.35, no.2, pp.1-7.
6. Kotukhoy A.V., Krasovskiy A.V., Shaplyko V.V., Dezhkunov N.V. *Issledovanie zavisimosti aktivnosti kavitatsii ot temperatury zhidkosti* [Study into dependence of cavitation activity on liquid temperature]. *Doklady Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta informatiki i radioelektroniki* [Reports of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics], 2015, no.6(92), pp.36-40.
7. Suslick K.S., Didenko Y., Fang M.M., Hyeon T., Kolbeck K.J., McNamara III W.B., Mcleleni M.M., Wong M. [Acoustic cavitation and its chemical consequences]. *Philosophical Transactions of the royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1999, vol.357, no.1751, pp.335-353.
8. Fedotkin I.M. *O vozmozhnostyakh polucheniya izbytochnoy energii pri kavitatsii* [On the possibilities of obtaining excess energy during cavitation]. *Voprosy polucheniya energii* [Issues of Energy Production], 2009, vol.9, no.2(34), pp.52-64.
9. Zijlstra A. [Acoustic Surface Cavitation]. Twente, Physics of Fluids, University of Twente, 2011, 149 p.
10. Promtov M.A. *Perspektivy primeneniya kavitatsionnykh tekhnologiy dlya intensivatsii khimiko-tehnologicheskikh protsessov* [Prospects of Cavitation Technologies Application for Intensification of Chemical Technological Processes]. *Vestnik TGTU* [Transactions TGTU], 2008, vol.14, no.4, pp.861-869.

Л. А. Храмцова (м.н.с.), Е. В. Карасева (к.х.н., доц., зав. лаб.),
Н. В. Шакирова (к.х.н., м.н.с.), В. С. Колосницын (д.х.н., проф., зав. отд.)

РАСТВОРИМОСТЬ СЕРЫ В АПРОТОННЫХ ДИПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН,
отдел электрохимической энергетики, лаборатория электрохимии
450054, г. Уфа, пр. Октября, 69; e-mail: karaseva@anrb.ru

L. A. Khramtsova, E. V. Karaseva, N. V. Shakirova, V. S. Kolosnitsyn

SOLUBILITY OF SULFUR IN APROTIC DIPOLAR SOLVENTS

Ufa Institute of Chemistry UFRS RAS
69, Prospect Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia; e-mail: karaseva@anrb.ru

Методом электронной спектрофотометрии при 30 °С определена растворимость серы в растворителях, применяемых в качестве компонентов электролитов литий-серных аккумуляторов: диметиловом эфире диэтиленгликоля (66.4 мМ), сульфолане (82.0 мМ), 1,3-диоксолане (93.2 мМ), диметиловом эфире тетраэтиленгликоля (93.2 мМ), диметиловом эфире этиленгликоля (114.2 мМ) и диметиловом эфире триэтиленгликоля (115.2 мМ). Каких-либо корреляций между физико-химическими свойствами изученных растворителей и растворимостью серы не обнаружено.

Ключевые слова: диметиловый эфир диэтиленгликоля; диметиловый эфир тетраэтиленгликоля; диметиловый эфир триэтиленгликоля; диметиловый эфир этиленгликоля; 1,3-диоксолан; литий-серные аккумуляторы; растворимость серы; сульфолан; электролиты; электронные спектры поглощения.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме №122031400252-2 «Электродные материалы и электролитные системы для перспективных накопителей энергии». Работа выполнена на оборудовании ЦКП «ХИМИЯ».

Литий-серные аккумуляторы (ЛСА), благодаря высокой теоретической удельной энергии системы литий-сера (2600 Втч/кг), являются потенциальной альтернативой самым энергоёмким на сегодняшний день литий-ионным аккумуляторам^{1, 2}.

The solubility of sulfur in solvents used as components of electrolytes of lithium-sulfur batteries was determined by UV-vis spectroscopy at 30 °C: diethylene glycol dimethyl ether (66.4 mM), sulfolane (82.0 mM), 1,3-dioxolane (93.2 mM), tetraethylene glycol dimethyl ether (93.2 mM), ethylene glycol dimethyl ether (114.2 mM), and triethylene glycol dimethyl ether (115.2 mM). No correlations were found between the physicochemical properties of the studied solvents and the solubility of sulfur.

Key words: absorption spectra; diethylene glycol dimethyl ether; 1,3-dioxolane; electrolytes; ethylene glycol dimethyl ether; lithium-sulfur batteries; sulfolane; sulfur solubility; tetraethylene glycol dimethyl ether; triethylene glycol dimethyl ether.

The work was carried out within the framework of the state task on the topic No. 122031400252-2 «Electrode materials and electrolyte systems for advanced energy storage devices». The work was carried out on the equipment of the Collective Use Center «CHEMISTRY».

Активным материалом положительных электродов литий-серных аккумуляторов является сера. В твердофазном состоянии элементарная сера не обладает электрохимической активностью, однако сера способна растворяться в апротонных диполярных растворителях (АДР) и электролитах на их основе. Из электролитных растворов растворенная сера сорбируется на углеродной

Дата поступления 27.09.22

компоненте положительного электрода литий-серных аккумуляторов и в сорбционном состоянии подвергается электрохимическим превращениям. Поэтому при разработке электролитных систем для литий-серных аккумуляторов особое внимание важно уделять растворимости серы. В качестве растворителей электролитов литий-серных аккумуляторов наиболее часто используются смеси глимов с 1,3-диоксоланом, реже – с сульфоланами различного строения³. D. Zheng с соавт. методом высокоэффективной жидкостной хроматографии была определена растворимость элементарной серы в диметиловом эфире диэтиленгликоля (диглим) – 10.259 мМ, в 1,2-диметоксиэтаноле (ДМЭ, глим) – 9.957 мМ и в гамма-бутиролактоне – 3.888 мМ⁴.

По данным работы⁵, растворимость серы при 25 °С в глеме, диглеме и диметиловом эфире тетраэтиленгликоля (тетраглизе) была одинаковая и составила 0.19% мас., в бутиловом эфире триэтиленгликоля – 0.16% мас., в метиловых эфирах дипропилен- и трипропиленгликоля – 0.11% мас., в метиловом эфире диэтиленгликоля – 0.08% мас. и в диэтиленгликоле – всего 0.03% мас.

J.-W. Park с соавт.⁶ методом спектрофотометрии была изучена растворимость серы в ионной жидкости N,N-диэтил-N-метил-N-(2-метоксиэтил)-аммоний бис-(трифторметансульфонил)амид; она составила 1.17 мМ.

Перспективным растворителем для электролитных систем литий-серных аккумуляторов является сульфолан, т.к. он имеет ряд преимуществ перед растворителями, которые традиционно используются в электролитах для литий-серных аккумуляторов – глимом и 1,3-диоксоланом. Сульфолан обладает высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon = 43.3$ ⁷, 44.0⁸), хорошо растворяет литиевые соли различной природы⁹, в том числе и промежуточные продукты электрохимических превращений серы (полисульфиды лития)^{10–15}, имеет высокую окислительную устойчивость (до 6.3 В относительно Li/Li⁺¹⁶) и высокую температуру вспышки (>166 °С¹⁷), многократно превышающую температуры вспышки глима (1 °С) и 1,3-диоксолана (–5 °С). Сульфолан не токсичен¹⁸ и не образует газообразных продуктов при взаимодействии с металлическим литием, что увеличивает пожаро- и взрывобезопасность электролитов на его основе. Однако сведений о растворимости серы в сульфолане и электролитах на его основе немного. Так, S. Yoon с соавт.¹⁹ была изучена растворимость серы в 1М LiN(SO₂CF₃)₂ в смесях сульфолан (СЛ) : ДМЭ различного состава после 50-ти зарядно-разрядных циклов литий-серных ячеек, и было установлено, что с увеличением доли сульфолана в смеси растворимость серы уве-

личивалась с 2.42 мМ для смеси СЛ:ДМЭ=9:1 об./об. до 3.5 мМ для смеси СЛ:ДМЭ =6:4 об./об.

Целью настоящей работы было изучение растворимости серы в апротонных диполярных растворителях, которые могут применяться в составе электролитов литий-серных аккумуляторов: в сульфолане, в 1,3-диоксолане и в глимах – диметиловом эфире этиленгликоля (глим), диметиловом эфире диэтиленгликоля (диглим), диметиловом эфире триэтиленгликоля (триглим) и диметиловом эфире тетраэтиленгликоля (тетраглим).

Материалы и методы

Сера (S, 99.5%, Acros) была осушена под вакуумом при 40 °С в течение 48 ч над молекулярными ситами 4 Å. 1,3-диоксолан (anhydrous, 99.8% Aldrich), 1,2-диметоксиэтан (99.5% Aldrich), диметиловый эфир диэтиленгликоля (anhydrous, 99.5% Aldrich), диметиловый эфир триэтиленгликоля (99.5%, Fluka), диметиловый эфир тетраэтиленгликоля (≥99.5) использовали в том виде, в каком они были приобретены. Сульфолан (99%, Aldrich) был дважды перегнан под вакуумом в среде сухого аргона. Содержание воды в изученных растворителях, определенное методом кулонометрического титрования в среде реактива Фишера с помощью автоматического титратора Titroline® 7500 KF (SI Analytics), не превышало 50 ppm.

Определение растворимости. Растворимость серы в апротонных диполярных растворителях определяли спектрофотометрическим методом, регистрируя электронные спектры поглощения ненасыщенных растворов серы с известной концентрацией и насыщенных растворов серы.

Ненасыщенные растворы с известной концентрацией готовили растворением известных навесок серы в заданных объемах растворителей при непрерывном перемешивании (200 об./мин) на магнитной мешалке до полного растворения навески. Полноту растворения серы контролировали визуально – считая, что навеска серы полностью растворилась, если визуально раствор был прозрачным, и после центрифугирования раствора при скорости 2500 об./мин в течение 15 мин на дне стеклянного сосуда не наблюдалось твердой фазы.

Насыщенные растворы серы готовили при температуре 30 °С растворением навесок серы в заданных объемах растворителей при непрерывном перемешивании (200 об./мин) на магнитной мешалке до прекращения изменений в спектрах поглощения. Обычно время насыщения растворов серой не превышало 5 сут. После приготовления насыщенные растворы серы центрифугировали при скорости 2500 об./мин в течение 15 мин, от-

деляли жидкую фазу в стеклянные герметичные сосуды и хранили при 30 °С. При необходимости разбавляли насыщенные растворы серы в 3–5 раз.

Электронные спектры поглощения растворов серы регистрировали в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 0.5 мм на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-2600 в видимом и ультрафиолетовом диапазонах (200–1100 нм) при температуре 30±0.1 °С. При заполнении кюветы промывали исследуемыми растворами не менее 2-х раз. В качестве растворов сравнения использовали соответствующие исходные растворители. Электронные спектры поглощения растворителей регистрировали относительно воздуха.

Приготовление, хранение и центрифугирование растворов серы, а также заполнение кювет проводили при температуре 30±0.1 °С. Приготовление растворов серы и заполнение кювет осуществляли в перчаточном боксе в атмосфере аргона (содержание воды и кислорода было <0.1 ppm).

Из электронных спектров поглощения ненасыщенных растворов серы с известной концентрацией рассчитывали коэффициенты молярной экстинкции по закону Бугера-Ламберта-Бера (уравнение 1):

$$\varepsilon = D/(C \cdot l), \quad (1)$$

где ε – коэффициент молярной экстинкции исследуемого раствора, л/моль см;

D – оптическая плотность исследуемого раствора;

C – концентрация серы в исследуемом растворе, моль/л;

l – длина оптического пути, см.

По полученным значениям коэффициентов молярной экстинкции по уравнению 2 рассчитывали содержание серы в ее насыщенных растворах при различных длинах волн – 225, 265 и 284 нм:

$$C = D \cdot k/(\varepsilon l), \quad (2)$$

где ε – коэффициент молярной экстинкции исследуемого раствора при заданной длине волны, л/моль см;

D – оптическая плотность разбавленного насыщенного раствора при заданной длине волны;

C – концентрация серы в насыщенном растворе, моль/л;

k – коэффициент разбавления насыщенного раствора;

l – длина оптического пути, см.

Для определения количества, положения и интенсивности полос поглощения спектры растворов серы подвергали обработке в программе OriginPro2016 с использованием функции распределения Лоренца, так как она наиболее точно описывает полученные спектры поглощения растворов серы.

Результаты и их обсуждение

Исследования показали, что изученные растворители и растворы серы в них поглощают только в ультрафиолетовой области (200–300 нм), поглощения в видимой области не наблюдается (рис. 1). Спектры поглощения ненасыщенных и насыщенных растворов серы во всех изученных растворителях подобны, что указывает на отсутствие влияния концентрации растворов на форму спектров поглощения.

Для определения количества, положения и интенсивности полос поглощения спектры были разделены на индивидуальные составляющие. На рис. 2 представлены разделенные на индивидуальные составляющие спектры поглощения растворов серы в изученных растворителях. Видно, что вне зависимости от природы растворителя во всех спектрах наблюдается шесть полос с максимумами поглощения 199–205 нм, 205–209 нм, 125–223 нм, 229–234 нм, 262–264 нм и 282–285 нм.

Полученные нами спектры поглощения серы по форме и положению полос схожи со спектрами поглощения серы в N,N-диэтил-N-метил-N-(2-метоксиэтил)-аммоний бис-(трифторметансульфонил)амиде ⁶, в растворах LiN(SO₂CF₃)₂ в триглиме и тетраглиме ^{6, 20}, в растворах LiN(SO₂CF₃)₂ в смеси тетраглим:1,3-диоксолан = 1:1 (об.) ²¹. Три (245, 265 и 289 нм) из шести зарегистрированных нами максимумов были обнаружены N.A. Canas в спектрах поглощения растворов серы различной концентрации (0.6, 1.2 и 1.8 mM) в тетраглиме ²². Максимальное поглощение наблюдалось для полосы с максимумом при 265 нм. В работе X.G. Heatley and E.J. Page в спектре поглощения 0.78 mM раствора серы в этаноле было показано наличие двух полос поглощения с максимумами 264 и 274 нм ²³.

Природа растворителя влияет на интенсивность полос поглощения, но не влияет на их положение (рис. 3). Наименьшая интенсивность полос поглощения растворов серы наблюдается в сульфолане, а наибольшая – в 1,3-диоксолане.

Поскольку соотношение интенсивностей полос в спектрах серы в растворах различного состава могут различаться, растворимость серы в изученных растворителях рассчитывали по интенсивности поглощения при трех длинах волн – 225, 265 и 284 нм; полученные данные суммированы в табл. 1. Было установлено, что выбор длины волны не влияет на рассчитанные значения растворимости серы. Разброс в рассчитанных величинах растворимости серы не превышал 5%.

Из полученных данных следует, что сера лучше всего растворима в триглиме (115.2 mM), а меньше всего – в диглиме (66.4 mM).

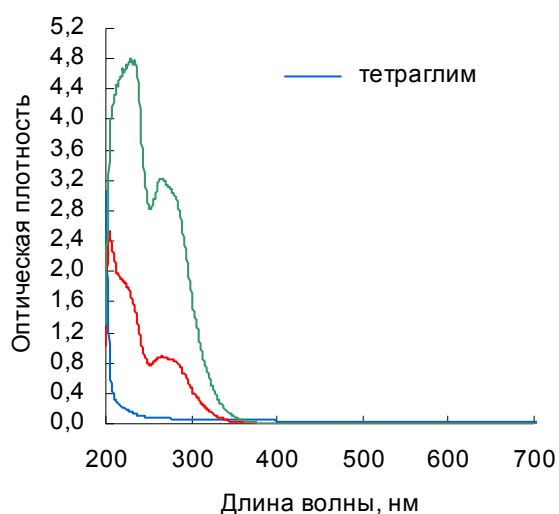
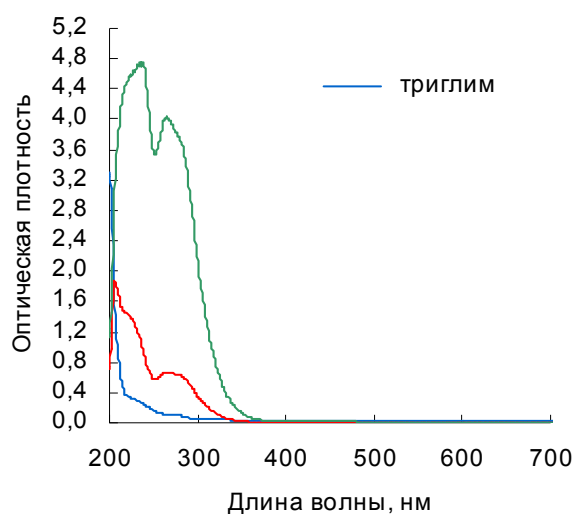
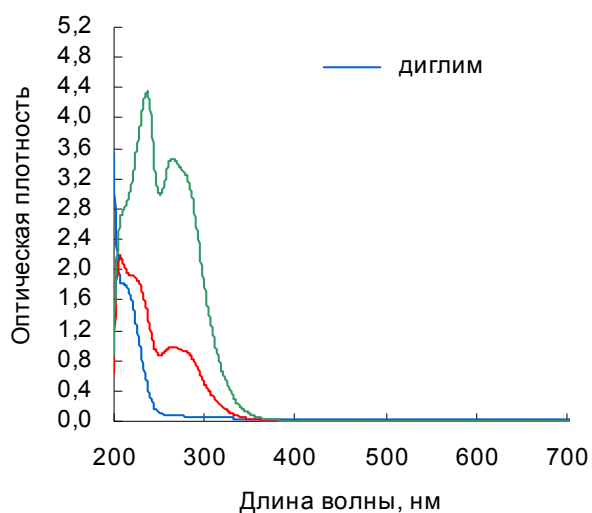
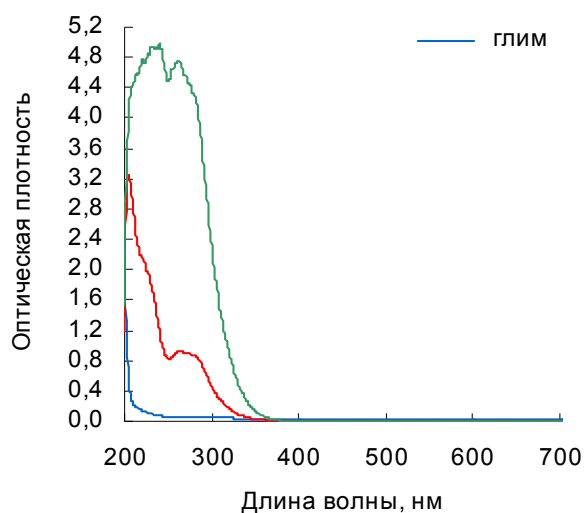
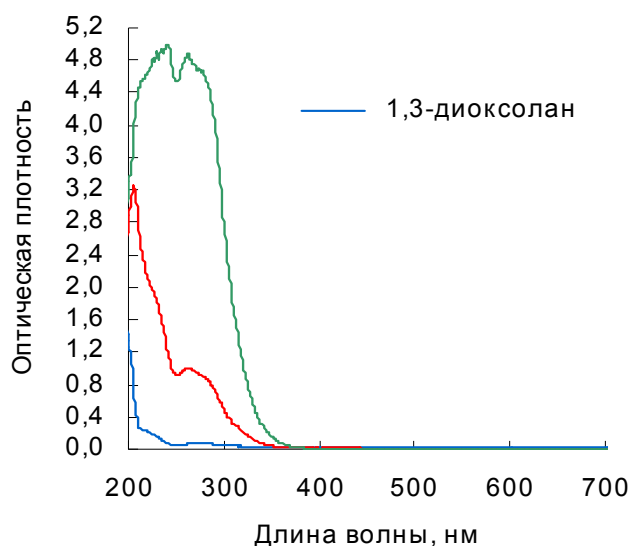
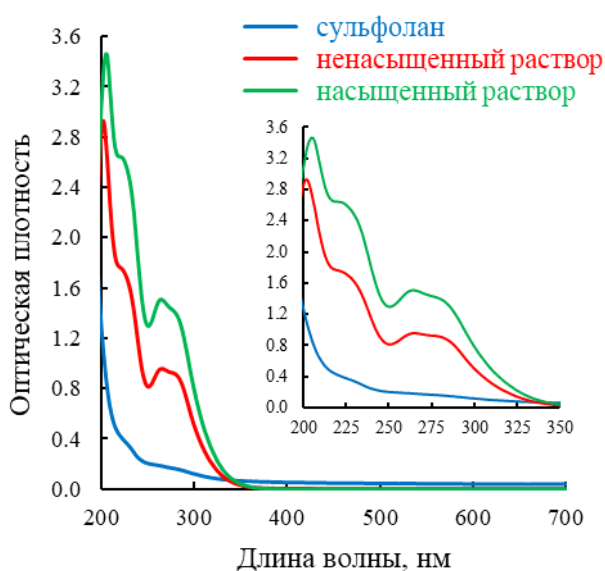


Рис. 1. Электронные спектры поглощения апротонных диполярных растворителей, ненасыщенных и насыщенных растворов серы в них ($t=30\text{ }^{\circ}\text{C}$)

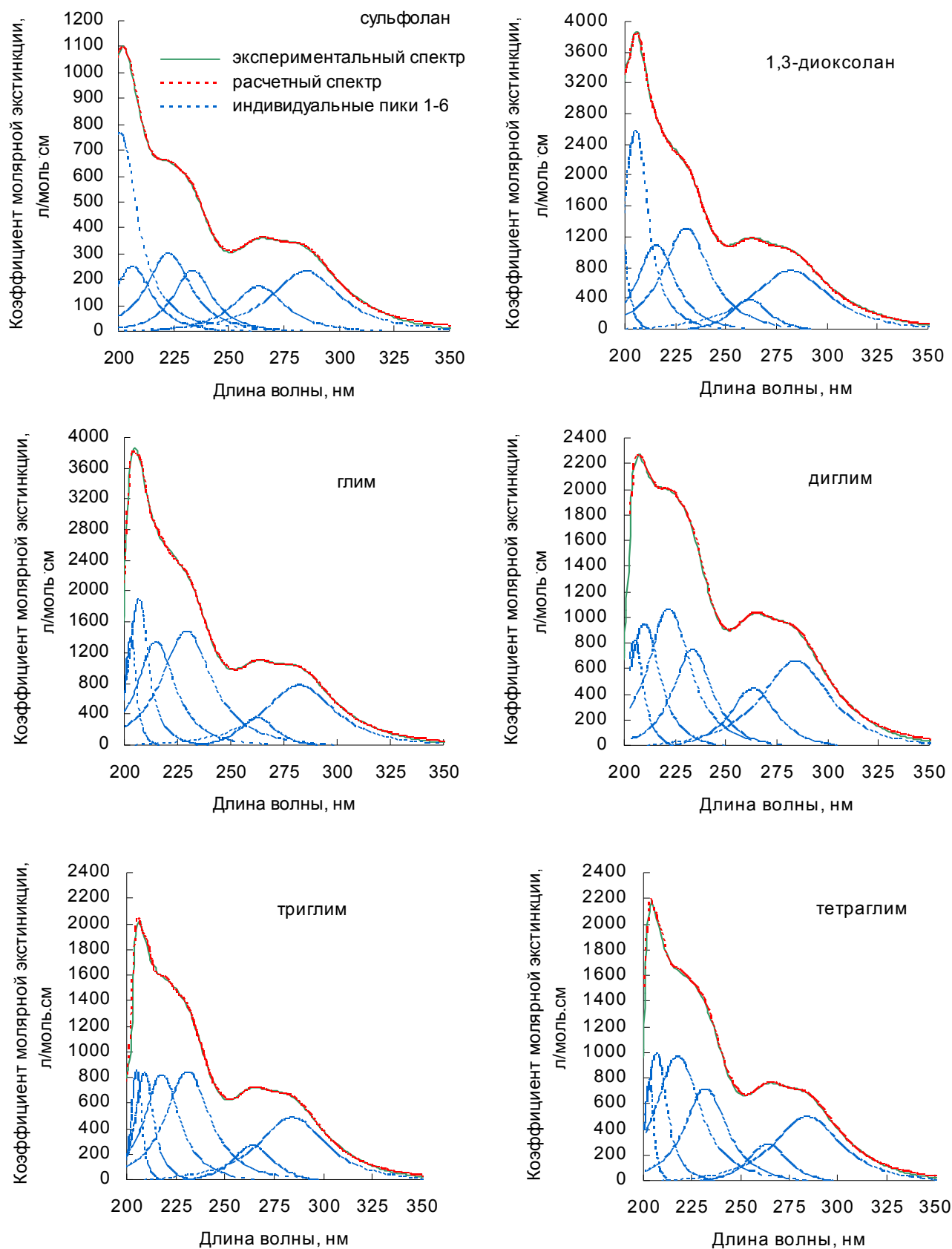


Рис. 2. Электронные спектры поглощения растворов серы в апротонных растворителях ($t = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$), разделенные на составляющие с использованием функции распределения Лоренца

Таблица 1
**Растворимость серы в апротонных
диполярных растворителях при $t = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$**

Растворитель	Содержание серы в насыщенном растворе, мМ			
	225 нм	265 нм	284 нм	Среднее
Диглим	66.2	66.3	66.6	66.4
Сульфолан	80.7	84.0	81.1	82.0
1,3-Диоксолан	91.0	92.3	96.3	93.2
Тетраглим	93.8	93.0	92.9	93.2
1,2-Диметоксиэтан	113.8	119.6	109.6	114.2
Триглим	118.4	115.2	112.2	115.2

Мы попытались установить корреляции между физико-химическими свойствами растворителей и растворимостью серы. Некоторые физико-химические свойства апротонных диполяр-

ных растворителей, в которых нами была изучена растворимость серы, представлены в табл. 2.

Анализ полученных данных показал, что каких-либо взаимосвязей между свойствами изученных апротонных растворителей и растворимостью серы в них не наблюдается.

Таким образом, по растворимости серы, определенной методом спектрофотометрии при $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, изученные апротонные растворители располагаются в ряд: диглим (66.4 мМ) < сульфолан (82.0 мМ) < 1,3-диоксолан (93.2 мМ) = тетраглим (93.2 мМ) < глим (114.2 мМ) < триглим (115.2 мМ). Каких-либо корреляций между физико-химическими свойствами изученных растворителей и растворимостью серы в них не обнаружено.

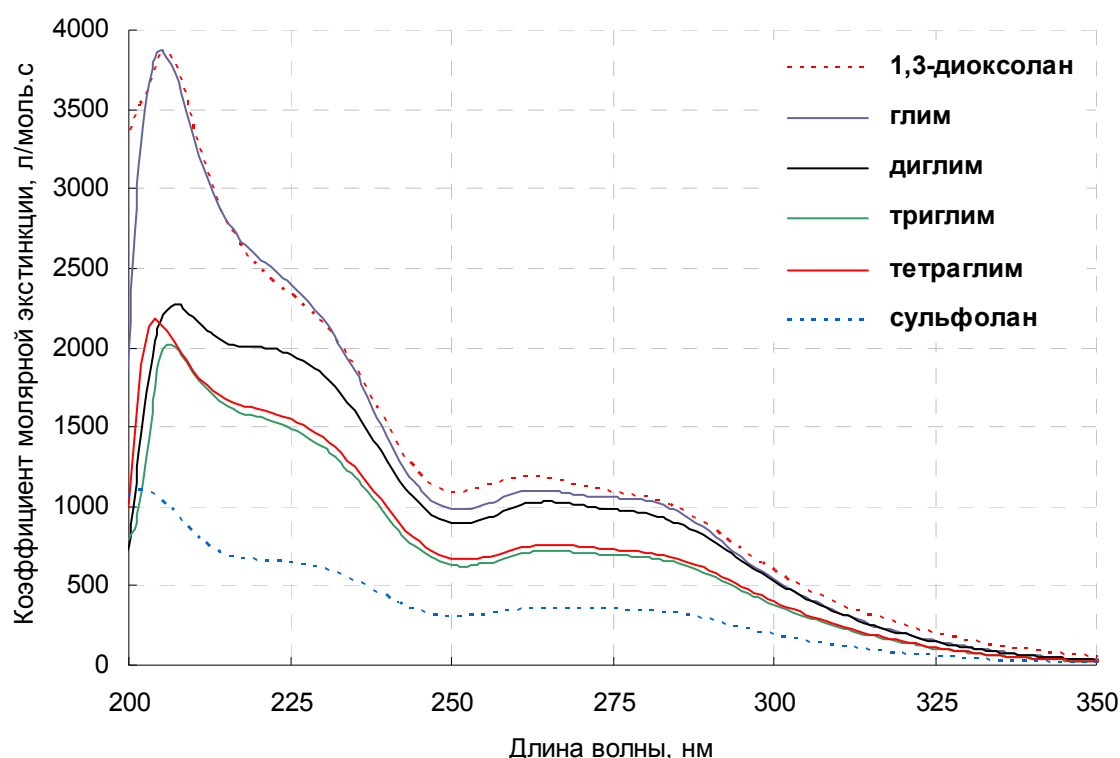


Рис. 3. Электронные спектры поглощения растворов серы в апротонных растворителях ($t = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$)

**Физико-химические свойства
изученных апротонных диполярных растворителей ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)**

Таблица 2

Растворитель	ММ, г/моль	DN	AN	ε	Динамическая вязкость, мПа·с	Относительная плотность, г/см ³
1,3-Диоксолан ²⁴	74.08	18.0	-	9.80	0.714	1.0799
Глим ²⁵	90.12	18.6	10.9	7.20 ²⁶	0.455 ²⁶	0.861413 0.859 ²⁶
Диглим ²⁵	134.18	19.2	9.9	7.40	0.9735	0.93929
Триглим ²⁵	178.23	14.0	10.5	7.53	1.886	0.97994
Тетраглим ²⁵	222.28	16.6	11.8	7.71	3.255	1.00629
Сульфолан ($30\text{ }^{\circ}\text{C}$)	120.17	14.8 ²⁴	19.2 ²⁴	43.3 ⁷ 44.0 ⁸	10.019 ²⁷ 10.295 ²⁸	1.2619 ²⁹ 1.2640 ²⁸

Литература

1. Xu R., Lu J., Amine K. Progress in mechanistic understanding and characterization techniques of Li-S batteries // *Adv. Energy Materials*.– 2015.– V.5, №16.– 1500408.
2. Robinson J.B., Xi K., Kumar R.V., Ferrari A.C., Au H., Titirici M.-M., Parra-Puerto A., Kucernak A., Fitch S.D.S., Garcia-Araez N., Brown Z.L., Pasta M., Furness L., Kibler A.J., Walsh D.A., Johnson L.R., Holc C., Newton G.N., Champness N.R., Markoulidis F., Crean C., Slade R.C.T., Andritsos E.I., Cai Q. et.al. // 2021 roadmap on lithium sulfur batteries // *J. Phys. Energy*.– 2021.– V.3.– 031501.
3. Angulakshmi N., Dhanalakshmi R.B., Sathya S., Ahn J.-H., Stephan A.M. Understanding the Electrolytes of Lithium-Sulfur Batteries // *Batteries & Supercaps*.– 2021.– V.4.– P.1-34.
4. Zheng D., Zhang X., Li C., McKinnon M.E., Sadok R.G., Qu D., Yu X., Lee H.-S., Yang X.-Q., Qu D. Quantitative Chromatographic Determination of Dissolved Elemental Sulfur in the Non-Aqueous Electrolyte for Lithium-Sulfur Batteries // *J. Electrochem. Soc.*– 2015.– V.162, №1.– Pp.A203-A206.
5. Sciamanna S.F., Lynn S. Sulfur solubility in pure and mixed organic solvents. // *Ind. Eng. Chem. Res.*– 1988.– V.27, №3.– Pp.485-491.
6. Park J.-W., Yamauchi K., Takashima E., Tachikawa N., Ueno K., Dokko K., and Watanabe M. Solvent Effect of Room Temperature Ionic Liquids on Electrochemical Reactions in Lithium-Sulfur Batteries // *J. Phys. Chem. C*.– 2013.– V.117, №9.– Pp.4431-4440.
7. Vaughn J.W. and Hawkins C.F. Physical Properties of Tetrahydrothiophene-1,1-Dioxide and 3-Methyltetrahydrothiophene -1,1-Dioxide // *J. Chem. Eng. Data*.– 1964.– V.9.– Pp.140-142.
8. Bunvell R.L., Langford C.H. Characteristics of tetramethylene sulfone // *J. Am. Chem. Soc.*– 1959.– V.81.– P.3799.
9. Колосницын В.С., Шеина Л.В., Мочалов С.Э. Физико-химические и электрохимические свойства растворов литиевых солей в сульфолане // *Электрохимия*.– 2008.– Т.44, №5.– С.620-623.
10. Колосницын В.С., Карасева Е.В., Шакирова Н.В., Кузьмина Е.В., Иванов А.Л., Аминова Н.А. Физико-химические и электрохимические свойства растворов полисульфидов лития в сульфолане // *Баш. хим. ж.*– 2007.– Т.14, №1.– С.63-68.
11. Колосницын В.С., Кузьмина Е.В., Карасева Е.В., Шеина Л.В. Распределение сульфида лития между компонентами литий-серных ячеек в процессе циклирования // *Баш. хим. ж.*– 2009.– Т.16, №3.– С.157-161.
12. Колосницын В.С., Кузьмина Е.В., Шеина Л.В., Карасева Е.В., Яковлева А.А. Определение состава полисульфидов лития в сероорганических растворителях методом осадительного титрования // *Баш. хим. ж.*– 2013.– Т.20, №1.– С.143-148.
13. Kolosnitsyn V.S., Kuzmina E.V., Karaseva E.V. Influence of lithium salts on physicochemical properties of lithium polysulphide solutions in sulfolane // *ECS Transaction*.– 2009.– V.19.– Pp.25-30.
14. Karaseva E.V., Khrantsova L.A., Lobov A.N., Kuzmina E.V., Eroglu D., Kolosnitsyn V.S. Features of cycling of lithium-sulfur cells with electrolytes based on sulfolane solutions of LiPF_6 and LiBF_4 // *J. Power Sources*.– 2022.– V.548.– 231980.

References

1. Xu R., Lu J., Amine K. [Progress in mechanistic understanding and characterization techniques of Li-S batteries]. *Adv. Energy Materials*, 2015, vol.5, no.16, 1500408.
2. Robinson J.B., Xi K., Kumar R.V., Ferrari A.C., Au H., Titirici M.-M., Parra-Puerto A., Kucernak A., Fitch S.D.S., Garcia-Araez N., Brown Z.L., Pasta M., Furness L., Kibler A.J., Walsh D.A., Johnson L.R., Holc C., Newton G.N., Champness N.R., Markoulidis F., Crean C., Slade R.C.T., Andritsos E.I., Cai Q. et al. [2021 roadmap on lithium sulfur batteries]. *J. Phys. Energy*, 2021, vol.3, 031501.
3. Angulakshmi N., Dhanalakshmi R.B., Sathya S., Ahn J.-H., Stephan A.M. [Understanding the Electrolytes of Lithium-Sulfur Batteries]. *Batteries & Supercaps*, 2021, vol.4, pp.1-34.
4. Zheng D., Zhang X., Li C., McKinnon M.E., Sadok R.G., Qu D., Yu X., Lee H.-S., Yang X.-Q., Qu D. [Quantitative Chromatographic Determination of Dissolved Elemental Sulfur in the Non-Aqueous Electrolyte for Lithium-Sulfur Batteries]. *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol.162, no.1, pp.A203-A206.
5. Sciamanna S.F., Lynn S. [Sulfur solubility in pure and mixed organic solvents]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1988, vol.27, no.3, pp.485-491.
6. Park J.-W., Yamauchi K., Takashima E., Tachikawa N., Ueno K., Dokko K., and Watanabe M. [Solvent Effect of Room Temperature Ionic Liquids on Electrochemical Reactions in Lithium-Sulfur Batteries]. *J. Phys. Chem. C*, 2013, vol.117, no.9, pp.4431-4440.
7. Vaughn J.W. and Hawkins C.F. [Physical Properties of Tetrahydrothiophene-1,1-Dioxide and 3-Methyltetrahydrothiophene-1,1-Dioxide]. *J. Chem. Eng. Data*, 1964, vol.9, pp.140-142.
8. Bunvell R.L., Langford C.H. [Characteristics of tetramethylene sulfone]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, vol.81, p.3799.
9. Kolosnitsyn V.S., Sheina L.V., Mochalov S.E. [Physico-chemical and electrochemical properties of sulfolane solutions of lithium salt]. *Russ. J. Electrochemistry*, 2008, vol.44, no.5, pp.575-578.
10. Kolosnitsyn V.S., Karaseva E.V., Shakirova N.V., Kuzmina E.V., Ivanov A.L., Amineva N.A. *Fiziko-khimicheskiye i elektrokhimicheskiye svoystva rastvorov polisul'fidov litiya v sul'folane* [Physicochemical and electrochemical properties of solutions of lithium polysulfides in sulfolane]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2007, vol.14, no.1, pp.63-68.
11. Kolosnitsyn V.S., Kuzmina E.V., Karaseva E.V., Sheina L.V. *Raspredeleniye sul'fida litiya mezhdu komponentami litiy-sernykh yacheyek v protsesse tsiklirovaniya* [Distribution of lithium sulfide between the components of lithium-sulfur cells during cycling]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2009, vol.16, no.3, pp.157-161.
12. Kolosnitsyn V.S., Kuzmina E.V., Sheina L.V., Karaseva E.V., Yakovleva A.A. *Opredeleniye sostava polisul'fidov litiya v seroorganicheskikh rastvoritelyakh metodom osaditel'nogo titrovaniya* [Determination of the composition of lithium polysulfides in organic sulfur solvents by precipitation titration]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2013, vol.20, no.1, pp.143-148.
13. Kolosnitsyn V.S., Kuzmina E.V., Karaseva E.V. [Influence of lithium salts on physicochemical properties of lithium polysulphide solutions in sulfolane]. *ECS Transaction*, 2009, vol.19, pp.25-30.

15. Nakanishi A., Ueno K., Watanabe D., Ugata Y., Matsumae Y., Liu J., Thomas M.L., Dokko K., and Watanabe M. Sulfolane-Based Highly Concentrated Electrolytes of Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide: Ionic Transport, Li-Ion Coordination, and Li-S Battery Performance // *J. Phys. Chem. C.* – 2019. – V.123, №23. – Pp.14229-14238.
16. Wang Y., Xing L., Li W., Bedrov D. Why Do Sulfone-Based Electrolytes Show Stability at High Voltages? Insight from Density Functional Theory // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2013. – V.4. – Pp.3992-3999.
17. Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries / Editors Jow T.R., Xu K., Borodin O., Ue M. // *Modern Aspects of Electrochemistry.* – 2014. – V.58. – 476 p.
18. Гайле А.А., Сомов В.Е., Варшавский О.М., Семенов Л.В. Сульфолан: свойства и применение в качестве селективного растворителя. – СПб: Химиздат, 1998. – 144 с.
19. Yoon S., Lee Y.-H., Shin K.-H., Cho S.B., Chung W. J. Binary sulfone/ether-based electrolytes for rechargeable lithium-sulfur batteries // *Electrochim. Acta.* – 2014. – V.145. – Pp.170-176.
20. Dokko K., Tachikawa N., Yamauchi K., Tsuchiya M., Yamazaki A., Takashima E., Park J.-W., Ueno K., Seki S., Serizawa N., and Watanabe M. Solvate Ionic Liquid Electrolyte for Li-S Batteries // *J. Electrochem. Soc.* – 2013. – V.160, №8. – Pp.A1304-A1310.
21. Kosir U., Cigi I.K., Markelj J., Talian S.D., Dominko R. Polysulfide species in various electrolytes of Li-S batteries – a chromatographic investigation // *Electrochim. Acta.* – 2020. – V.363. – 137227.
22. Canas N.A. Fabrication and haracterization of lithium-sulfur batteries. Thesis for the degree of Doctor of Engineering (Dr.-Ing.). – Stuttgart: University of Stuttgart, 2015. – 189 p.
23. Heatley X.G. and Page E.J. Estimation of Elemental Sulfur by Ultraviolet Absorption // *Analytical Chemistry.* – 1952. – V.24, №11. – P.1854.
24. Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. – М.: Химия, 1989. – 256 с.
25. Brouillette D., Perron G., and Desnoyers J.E. Apparent Molar Volume, Heat Capacity, and Conductance of Lithium Bis(trifluoromethylsulfone)imide in Glymes and Other Aprotic Solvents // *J. Solution Chem.* – 1998. – V.27, №2. – Pp.151-182.
26. Carvajal C., Tolle K.J., Smid J., Szwarc M. Studies of Solvation Phenomena of Ions and Ion Pairs in Dimethoxyethane and Tetrahydrofuran // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1965. – V.87, №24. – Pp.5548-5553.
27. Xu S., Wang Y.-W., Otto F.D., Mather A.E. The physicochemical properties of the mixed solvent of 2-piperidineethanol, sulfolane and water // *J. Chem. Techn. Biotechnol.* – 1993. – V.56. – Pp.309-316.
28. Jannelli L., Sacco A. Thermodynamic and physical behavior of binary mixtures involving sulfolane II. Viscosity, dielectric constant, solid + liquid phase diagram of mixtures of benzene + sulfolane // *J. Chem. Thermodynamics.* – 1972. – V.4, №5. – Pp.715-722.
29. Casteel J.F., Sears P.G. Dielectric Constants, Viscosities, and Related Physical Properties of 10 Liquid Sulfoxides and Sulfones at Several Temperatures. // *J. Chem. Eng. Data.* – 1974. – V.19, №3. – Pp.196-200.
14. Karaseva E.V., Khramtsova L.A., Lobov A.N., Kuzmina E.V., Eroglu D., Kolosnitsyn V.S. [Features of cycling of lithium-sulfur cells with electrolytes based on sulfolane solutions of LiPF₆ and LiBF₄]. *J. Power Sources*, 2022, vol.548, 231980.
15. Nakanishi A., Ueno K., Watanabe D., Ugata Y., Matsumae Y., Liu J., Thomas M.L., Dokko K., Watanabe M. [Sulfolane-Based Highly Concentrated Electrolytes of Lithium Bis(trifluoromethane-sulfonyl)amide: Ionic Transport, Li-Ion Coordination, and Li-S Battery Performance]. *J. Phys. Chem. C.*, 2019, vol.123, no.23, pp.14229-14238.
16. Wang Y., Xing L., Li W., Bedrov D. [Why Do Sulfone-Based Electrolytes Show Stability at High Voltages? Insight from Density Functional Theory]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, vol.4, pp.3992-3999.
17. [Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries]. Editors Jow T.R., Xu K., Borodin O., Ue M. *Modern Aspects of Electrochemistry*, 2014, vol.58, 476 p.
18. Gayle A.A., Somov V.Ye., Varshavskiy O.M., Semenov L.V. *Sul'folan: svoystva i primeneniye v kachestve selektivnogo rastvoritelya* [Sulfolane: properties and use as a selective solvent]. St. Petersburg, Khimizdat Publ., 1998, 144 p.
19. Yoon S., Lee Y.-H., Shin K.-H., Cho S.B., Chung W. J. [Binary sulfone/ether-based electrolytes for rechargeable lithium-sulfur batteries]. *Electrochim. Acta*, 2014, vol.145, pp.170-176.
20. Dokko K., Tachikawa N., Yamauchi K., Tsuchiya M., Yamazaki A., Takashima E., Park J.-W., Ueno K., Seki S., Serizawa N., and Watanabe M. [Solvate Ionic Liquid Electrolyte for Li-S Batteries]. *J. Electrochem. Soc.*, 2013, vol.160, no.8, pp.A1304-A1310.
21. Kosir U., Cigi I.K., Markelj J., Talian S.D., Dominko R. [Polysulfide species in various electrolytes of Li-S batteries – a chromatographic investigation]. *Electrochim. Acta.*, 2020, vol.363, 137227.
22. Canas N.A. [Fabrication and haracterization of lithium-sulfur batteries. Thesis for the degree of Doctor of Engineering]. Stuttgart University, 2015, 189 p.
23. Heatley X.G. and Page E.J. [Estimation of Elemental Sulfur by Ultraviolet Absorption]. *Analytical Chemistry*, 1952, vol.24, no.11, p.1854.
24. Karapetyan Yu.A., Eyichis V.N. *Fiziko-khimicheskiye svoystva elektrolitnykh nevodnykh rastvorov* [Physicochemical properties of non-aqueous electrolyte solutions]. Moscow, Khimiya Publ., 1989, 256 p.
25. Brouillette D., Perron G., and Desnoyers J.E. [Apparent Molar Volume, Heat Capacity, and Conductance of Lithium Bis(trifluoromethylsulfone)imide in Glymes and Other Aprotic Solvents]. *J. Solution Chem.*, 1998, vol.27, no.2, pp.151-182.
26. Carvajal C., Tolle K.J., Smid J., Szwarc M. [Studies of Solvation Phenomena of Ions and Ion Pairs in Dimethoxyethane and Tetrahydrofuran]. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, vol.87, no.24, pp.5548-5553.
27. Xu S., Wang Y.-W., Otto F.D., Mather A.E. [The physicochemical properties of the mixed solvent of 2-piperidineethanol, sulfolane and water]. *J. Chem. Techn. Biotechnol.*, 1993, vol.56, pp.309-316.
28. Jannelli L., Sacco A. [Thermodynamic and physical behavior of binary mixtures involving sulfolane II. Viscosity, dielectric constant, solid + liquid phase diagram of mixtures of benzene + sulfolane]. *J. Chem. Thermodynamics*, 1972, vol.4, no.5, pp.715-722.
29. Casteel J.F., Sears P.G. [Dielectric Constants, Viscosities, and Related Physical Properties of 10 Liquid Sulfoxides and Sulfones at Several Temperatures]. *J. Chem. Eng. Data*, 1974, vol.19, no.3, pp.196-200.

А. Ф. Ахметов (д.т.н., проф.), А. Р. Ханов (асп.), И. А. Мустафин (к.т.н., доц.),
Д. З. Бурангулов (асп.), О. М. Судакова (ст. преп.)*

НАНОКАТАЛИЗ В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра технологии нефти и газа

450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: iamustafin@gmail.com

*Башкирский государственный университет, кафедра управления качеством
450078, г. Уфа, Мингажева, 100; e-mail: gold-dragon@inbox.ru

A. F. Akhmetov, A. R. Khanov, I. A. Mustafin, D. Z. Burangulov, O. M. Sudakova*

NANOCATALYSIS IN OIL REFINING

Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: iamustafin@gmail.com

*Bashkir State University

100, Mingazheva Str., 450078, Ufa, Russia; e-mail: gold-dragon@inbox.ru

Обобщены данные по получению и использованию наноразмерных катализаторов в нефтепереработке, приведены основные преимущества наноразмерных катализаторов, обсуждается улучшение каталитических свойств за счет уменьшения размера катализатора до наноразмеров, перспективы применения и развития нанотехнологий в будущем. Рассмотрено влияние применения наноразмерных катализаторов в процессах нефтепереработки, а также роль нанокатализаторов в углублении переработки нефти.

Ключевые слова: нанокатализ; нанотехнологии; наночастицы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-38-90171.

В настоящее время нанотехнология является приоритетным направлением развития науки и в России, и в мире. Нанотехнология включает в себя разработку и производство наноматериалов и широко применяется в таких областях, как электроника, биология, медицина, фармацевтика, авиация, военная сфера, энергетика и др.

Применение нанотехнологий играет важную роль и в развитии нефтегазохимического комплекса. К основным направлениям фундаментальных исследований в области нефтепереработки можно отнести: размерные эффекты в свойствах активных компонентов твердых катализаторов; размер-

This review article summarizes the data on the production and use of nanoscale catalysts in oil refining, presents the main advantages of nanoscale catalysts, discusses the improvement of catalytic properties by reducing the size of the catalyst to nanoscale, discusses the prospects for the use and development of nanotechnology in the future. The influence of the use of nanoscale catalysts in refining processes, as well as the role of nanocatalysts in the deepening of oil refining, is considered.

Key words: nanocatalysis; nanoparticles; nanotechnologies.

The reported study was funded by RFBR, project number 20-38-90171.

ные эффекты в каталитически активных пористых кристаллах; наноразмерные гетерогенные катализаторы; нанореакторы; нанотехнологии в микрофазных нефтехимических процессах; нанотехнологии в разделении смесей¹.

Одним из наиболее важных областей применения нанотехнологий является катализ. В отличие от массивных гетерогенных катализаторов, в нанокатализаторах гораздо выше удельная поверхность, благодаря чему активность нанокатализаторов гораздо выше. Высокая доля активных частиц на поверхности нанокатализаторов приближает данный вид катализа к гомогенному типу.

Согласно исследованиям, скорость каталитических реакций зависит от степени дисперсности

Дата поступления 17.08.22

активного компонента катализатора². Также стоит отметить, что при уменьшении размеров частиц твердого вещества ниже определенного предела происходит существенное изменение свойств вещества, например, температуры плавления, теплоемкости, электропроводности, появляются новые оптические, магнитные и электронные свойства.

У катализатора с размерами частиц от 1 до 100 нм активность становится гораздо выше в отличие от катализаторов крупного размера. Например, наночастицы золота в отличие от золота более крупного размера являются хорошими катализаторами даже в криогенных условиях³.

Применение наноразмерных катализаторов позволяет вывести катализ на новый уровень, сделать технологические процессы более эффективными и экономически выгодными.

В данной работе рассматриваются основные способы синтеза наноразмерных катализаторов и области их применения в нефтепереработке.

Методы получения наночастиц

Большое внимание уделяется разработкам технологии по получению наноразмерных частиц заданных размеров, форм и свойств. Наночастицы согласно существующей классификации можно получить по двум подходам: «сверху-вниз» или «снизу-вверх»². Суть подхода «сверху-вниз» заключается в диспергировании макроскопического материала на более мелкие частицы посредством физических или химических воздействий. К наиболее распространенным методам «сверху-вниз» относятся механическое измельчение, лазерная абляция, метод электрического взрыва, метод распыления и др. Недостатком подхода «сверху-вниз» является образование частиц в широком размерном диапазоне, в котором большинство частиц находится в диапазоне от 100 до 1000 нм. В подходе «снизу-вверх» наночастицы формируются из более мелких объектов, таких как атомы и молекулы. Обычно данный подход основан на химических или биологических механизмах. Примером методов, относящихся к подходу «снизу-вверх» относятся: микроэмульсионный, химическое или электрохимическое осаждение, осаждение из паровой фазы, золь-гель метод, спрей-пиролиз, лазерный пиролиз, аэрозольные процессы и др. Этот подход более распространен чем первый, несмотря на невыгодность как с экономической, так и с экологической точек зрения. Данный подход позволяет получать катализаторы заданного размера, формы и состава.

Особое внимание уделяется разработке эффективных технологий по получению металли-

ческих наночастиц, которые обладают особыми физико-химическими свойствами важными для катализа. Наиболее распространены четыре способа их синтеза: восстановление прекурсоров солей металлов, электрохимический синтез, металлоорганическое восстановление и химический синтез⁴. Самым простым и наиболее распространенным способом является восстановление металлов из их солей. В этом способе прекурсоры солей металлов обычно смешивают с восстановителем в присутствии стабилизирующего агента, который препятствует агрегации частиц.

Образование металлических наночастиц в данном методе происходит через стадии образования зародышей, их роста и агломерации⁵. Сначала катионы металла в растворе прекурсора соли металла восстанавливаются до атомов металлов с помощью восстановителей (водород, оксид углерода, гидразин, тетрагидридоборат натрия, цитрат натрия, спирты и др.). Далее атомы металлов образуют зародыши, которые постепенно растут и агрегируются, образуя более стабильные частицы. На данном этапе добавляется стабилизирующий агент для контроля роста и агрегации частиц. В качестве стабилизирующих агентов используются ПАВ, полимеры или органические лиганды⁴.

Другим наиболее распространенным способом получения металлических наночастиц является электрохимический синтез. Наночастицы при этом образуются в результате электрохимической окислительно-восстановительной реакции между катодом и расходуемым металлическим анодом. Происходит окисление металла анода с образованием ионов металлов, которые затем перемещаются к катоду, где ионы восстанавливаются с образованием нейтральных атомов. Эти атомы укрупняются с образованием стабильных металлических наночастиц. Регулированием плотности тока можно контролировать размер получаемых частиц⁴.

Способ получения металлических наночастиц металлоорганическим восстановлением по механизму очень похож на восстановление прекурсора соли металла. Однако в качестве источника металла вместо соли металла используется металлоорганический прекурсор.

В методе химического синтеза из паров в качестве прекурсоров используются различные металлоорганические соединения, карбонилы, гидриды, хлориды и другие типы летучих соединений. Суть данного метода заключается в быстром испарении металлических прекурсоров с образованием атомных паров металла. Пары металла затем конденсируются в холодную жидкость, содержащую стабилизирующий агент, с образованием соответствующих металлических наночастиц⁴.

Преимуществом данного способа является широкий диапазон исходных материалов в форме твердого вещества, жидкости или газа, а также возможность получения многокомпонентных частиц.

В химическом осаждении из газовой фазы наночастицы образуются из газовой фазы⁶. Сырье нагревается с образованием газа, а затем осаждается в виде твердого вещества на поверхности при вакууме. Осаждение может быть прямым или путем химической реакции, с образованием нового продукта.

Метод получения наночастиц в плазме импульсного дугового разряда заключается в расплавлении и диспергировании металла катода под действием импульсного дугового разряда, дальнейшем поступлении образовавшихся жидких капель металла в плазму, охлаждении жидких наночастиц, формируемых в указанной плазме, затвердевании и осаждении твердых наночастиц на носителе. Длительность импульса дугового разряда должна быть, с одной стороны, меньше времени образования на мишени сплошной жидкой ванны, а с другой – обеспечивать введение энергии, достаточной для испарения металла (в том числе тугоплавкого) и создания достаточно низкой плотности паров для исключения объединения получаемых частиц⁷.

Под золь-гель методом понимается последовательный переход прекурсора в высокодисперсную коллоидную систему (золь), а потом в гель за счет процессов гидролиза и конденсации, последующего старения, высушивания и термообработки. Данный способ включает в себя формирование металлооксополимерных цепей – золя или геля из растворимых полигидроксикомплексов, которые образовались при гидролизе металлоорганических комплексных или неорганических соединений⁸.

Метод микроэмульсии «вода в масле» обычно используется для образования наночастиц *in situ* в матрице тяжелого нефтяного сырья. Эмульсию получают путем смешивания нефтяного сырья, воды и стабилизатора – ПАВ⁹. Процедура и условия приготовления подобраны таким образом, чтобы микроэмульсия находилась в среде. Микроэмульсии обладают специфическими свойствами – низкое межфазное натяжение, малая микроструктура, термодинамическая стабильность и полупрозрачность, которые могут быть использованы в различных областях. Метод приготовления микроэмульсии «вода в масле» заключается в следующем: водный раствор соответствующих металлов добавляют к эмульсии и затем перемешивают в течение определенного времени. После этого добавляют основной водный раствор, чтобы инициировать зародышеобразование и рост наночастиц, которые остаются стабильными в суспензии.

Широкое распространение во многих областях находят наночастицы из оксидов металлов. Наиболее распространенными наночастицами оксидов металлов являются Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , CeO_2 , TiO_2 , и ZnO ¹⁰.

В зависимости от характера фазового превращения, способы изготовления наночастиц из оксидов металлов можно разделить на две категории – жидкость-твердое тело и газ-твердое тело¹⁰. Первый способ является более простым и наиболее распространенным, из-за его способности легко контролировать размер и форму наночастиц. Способ превращения жидкость-твердое тело включает следующие методы: соосаждение, золь-гель метод, метод микроэмульсий, сольвотермические методы, гидротермальный метод и сонохимические методы. Способ получения наночастиц оксидов металлов с помощью превращения газ-твердое тело состоит из методов химического осаждения из газовой фазы и импульсного лазерного напыления.

Все больше интерес ученых привлекают углеродные нанотрубки, которые обладают уникальными физико-химическими свойствами. Углеродные нанотрубки представляют собой углеродный материал трубчатой формы. Длина нанотрубок колеблется от нескольких микрометров до нескольких сантиметров. Его можно представить, как «свернутый» лист графена толщиной в один атом¹¹. Углеродные нанотрубки подразделяют на одностенные, двухстенные и многостенные. Активно разрабатываются различные методы синтеза нанотрубок.

В катализе углеродные нанотрубки нашли применение в качестве носителей катализатора в процессах гидрообессеривания, синтеза спирта из синтез-газа, разложения аммиака, гидрирования бензола, образования водорода из этанола и других реакций. Углеродные нанотрубки с их развитой поверхностью могут служить носителями для различных каталитических веществ, таких как диоксид титана.

Кроме того, углеродные нанотрубки могут быть использованы для адсорбции водорода, поскольку они являются высокопористыми, легкими, стабильными и недорогими. Их уникальная трубчатая структура благоприятна для поглощения водорода.

Двумя основными проблемами в синтезе и применении наночастиц катализаторов являются их склонность к агломерации, которая ухудшает их уникальные характеристики, и трудности, возникающие при извлечении катализатора из реакционной смеси.

Для решения проблемы агрегации наночастицы катализаторов могут быть нанесены на раз-

личные виды носителей, таких как углерод, графит и гидрогели. В работе ¹² использовали углеродные нанотрубки для поддержки наночастиц палладия в реакции каталитического восстановления 4-нитрофенола. К другим способам стабилизации нанокатализаторов относятся электростатический, стерический и электростерический методы.

Следует иметь в виду, что стабильность и активность каталитической наночастицы взаимно связаны, то есть наночастица, выдерживающая даже самые суровые условия, вероятно, будет каталитически неактивной. Однако путем правильного выбора стабилизаторов, которые слабо связаны с активным центром, но все же обеспечивают хорошую защиту, например, путем электростерического отталкивания, можно получить стабильный и активный нанокатализатор.

Другой проблемой в успешном применении нанокатализаторов является трудность извлечения наночастиц из реакционной смеси. Извлечение использованных катализаторов было бы полезным в двух отношениях. С одной стороны, каталитические наноматериалы очень дороги. С другой стороны, невозстановленные катализаторы являются основным источником нежелательных примесей. Эффективное отделение катализатора от реакционной смеси может способствовать соблюдению требований в отношении примесей в продуктах. Для решения проблемы восстановления эффективно использование магнитного носителя для каталитически активных наночастиц ¹³.

Следует отметить, что существует проблема, которая заключается в массовом производстве нанокатализаторов в промышленных условиях. Изготовление нанокатализаторов для экспериментов выполнялось на опытных установках, однако для реализации нанокатализаторов в промышленных масштабах необходимо организовывать их производство.

Использование наноразмерных частиц в катализе

Главная перспектива нанотехнологии – это возможность применения практически в любой области. И хотя нанотехнология многогранна в своем применении, применение наночастиц в качестве катализаторов является самым интригующим. Ключевая концепция для понимания нанокатализа включает в себя соотношение площади поверхности и объема. По мере того, как объект становится больше, площадь его поверхности увеличивается меньше по сравнению с его объемом. Следовательно, более мелкие объекты имеют большую площадь поверхности по отношению к их объему. Это имеет важные последствия для хи-

мических реакций. Высокие соотношения площади поверхности к объему благоприятны для химических реакций.

Нанокатализаторы более эффективны, чем обычные катализаторы, по двум причинам. Во-первых, их чрезвычайно маленький размер частиц (обычно от 10 до 80 нм) дает огромное соотношение площади поверхности к объему. Во-вторых, когда материалы изготавливаются в наномасштабе, они достигают свойств, не обнаруживаемых в их макроразмерных аналогах. Эти причины объясняют универсальность и эффективность нанокатализаторов.

Широко применяются наноматериалы и в нефтегазовой промышленности. Благодаря их уникальным физическим и химическим свойствам, наноматериалы применяются практически во всех аспектах нефтегазовой отрасли, таких как разведка, характеристика пласта, бурение, цементирование, добыча, стимулирование скважин, повышение нефтеотдачи и переработка нефти.

В отличие от других секторов нефтегазовой отрасли, в процессах переработки нанотехнологии и наноматериалы используются уже более десяти лет. Одним из наиболее распространенных применений наноматериалов в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности является использование катализаторов на основе наночастиц. Нанотехнологии позволили исследователям разработать катализаторы, которые могут существенно увеличить производительность, повысить эффективность конверсии углеводородов, уменьшить или даже устранить проблему отравления катализатора и обеспечить лучшую эффективность переработки для тяжелых нефтей.

В связи с истощением запасов легких нефтей, одной из основных проблем нефтепереработки стали исследования по созданию эффективных технологий переработки нетрадиционных ресурсов, таких как тяжелая и сверхтяжелая нефть. В таких нефтях содержится высокое число смолисто-асфальтеновых веществ, гетероатомных соединений, таких как сера, соединения азота и кислорода, и тяжелых металлов. Применение традиционных процессов переработки нефтяных остатков, такие как каталитический крекинг и гидрокрекинг ограничены из-за дезактивации катализаторов и образования кокса.

Применение наноматериалов в процессе переработки и облагораживания тяжелых нефтей и других тяжелых нефтяных остатков привлекло большое внимание.

Наноразмерные частицы металлов могут использоваться в качестве промоторов цеолитсодержащих катализаторов. Так, модификация цеолитсодержащих катализаторов каталитического кре-

кинга значительно превышает эффективность действия цеолитов в реакциях превращения углеводородов¹⁴. В качестве модификаторов можно применять наночастицы меди, палладия, никеля, железа, кобальта и др.

Модифицированные наночастицами металлов высококремнеземные цеолиты приобретают бифункциональные свойства: кислотные центры цеолита катализируют реакции крекинга, изомеризации, ароматизации, а катионы металлов, усиливают реакции отрыва и переноса водорода. Так, модифицированный наноразмерным порошком никеля высококремнеземный цеолит ZSM-5 в процессе облагораживания прямогонных бензинов позволяет снизить температуру процесса на 20–40 °С и получить бензин с более высоким содержанием изоалканов¹⁵.

Группа украинских ученых решила отказаться от применения носителей. Вместо этого в реакторе была создана аэрозоль мелкодисперсных частиц катализатора. Данная технология получила название «Аэрозольный нанокатализ в виброожиженном слое»¹⁶.

В данной технологии химическое взаимодействие сырья и катализатора интенсифицируется за счет постоянного измельчения частиц катализатора. В качестве движущегося диспергирующего катализатора материала в зоне реакции применяются стеклянные или металлические шарики диаметром от 1 до 2 мм, за счет которых и происходит постоянное диспергирование до наноразмеров агрегировавшихся частиц катализатора. Размер получаемых частиц находится в диапазоне от 8 до 100 нм.

Благодаря равнодоступности молекул сырья и частиц катализатора, удается достичь высокой активности аэрозоля катализатора. Так, скорость реакции возрастает в 104–106 раз по сравнению с технологией с применением традиционных катализаторов на носителях. На два порядка снижается количество необходимого катализатора. К тому же отпадает необходимость применения дорогого носителя. Отказ от применения носителя исключает проблему термической и механической устойчивости. Удаление кокса с поверхности частиц катализатора возможно путем воздействия диспергирующего материала.

Одним из наиболее распространенных способов переработки тяжелого нефтяного сырья является термоллиз. Добавление в сырье веществ с развитой удельной поверхностью, таких как технический углерод, позволяет регулировать параметры сырья. Такое увеличение удельной поверхности частиц дисперсной фазы в объеме нефтяного сырья, интенсифицирует поверхностные явления в реакционной массе, формируются структурные элементы нефтяной дисперсной сис-

темы. Такие добавки также усиливают тепло- и массообменные процессы между взаимодействующими элементами реакционной массы. С увеличением концентрации добавок и соответственно удельной их поверхности происходит коагуляция и осаждение асфальтенов¹.

Применение в качестве таких добавок наночуглерода позволяет существенно повысить эффективность процесса. Дефекты на поверхности наночуглерода играют роль активных центров, которые способствуют интенсификации процессов превращения реакционной массы. Суммарная поверхность частиц наночуглерода гораздо выше поверхности стенок реактора, что позволяет наночастицам эффективно сорбировать молекулы асфальтенов с последующим превращением в кокс, одновременно значительно снижая отложения кокса на стенках реактора. Поверхность наночуглерода устойчива к отравлению и не теряет активности при отложениях кокса.

Исследовалась возможность применения наноразмерных катализаторов и при получении биодизельного топлива¹⁷. Магнитные нанокатализаторы NiO, 5ZnO, 5Fe₂O₄ проявил высокую активность в реакциях этерификации соевого масла с получением биодизеля. В реакциях метиловой и этиловой этерификации степень превращения жирных кислот в биодизель превысила 99%. Кроме того, нанокатализатор был извлечен с помощью простого магнита и повторно использован еще в 3 циклах, без значительной потери каталитической активности, что свидетельствует о значительной стабильности. По кислотности, иодному числу, вязкости и плотности, полученный биодизель удовлетворяет стандартам качества биодизеля ANP, ASTM и EN. Исходя из этого можно сделать вывод, что наноферрит NiO, 5ZnO, 5Fe₂O₄ может быть признан новым экологически чистым катализатором гетерогенного катализа в области производства биодизеля.

Изучается влияние нанокатализаторов на три основные реакции конверсии природного газа, такие как паровая конверсия, парциальное окисление кислородом и углекислотная конверсия метана. В исследовании¹⁸ были проанализированы каталитические характеристики нанокатализаторов по паровой конверсии, парциальному окислению кислородом и углекислотной конверсии метана, которые сравнивались с обычными катализаторами. При использовании нанокатализаторов конверсия метана, селективность по C₂₊ и выход основных продуктов во многих случаях были выше по сравнению с обычными катализаторами.

Исследования влияния применения наночастиц титаномагниевого катализатора в синтезе полидиенов показали резкий рост скорости реакции

при снижении размера частиц¹⁹. При уменьшении размера частиц катализатора до 15–35 нм активность катализатора в реакции полимеризации изопрена и бутадиена возрастает в 4–6 раз. С высокой избирательностью (более 90% мас.) образуется *транс*-полимер.

Разработкой катализаторов синтеза Фишера-Тропша занимаются практически все ведущие нефтяные и химические компании. Эффективным выглядит реализация этого процесса в трехфазной сларри-технологии (сларри-реакторы). В данной технологии измельченные частицы катализатора вводят в жидкую фазу и удерживают во взвешенном состоянии потоком синтез газа²⁰.

Синтез в сларри-реакторах осуществляется с применением мелкозернистых катализаторов размером от 25 до 100 мкм. Однако такая суспензия не стабильна, использование частиц такого размера приводит к постепенному расслоению суспензии. Применение катализаторов с размером частиц менее 100 нм позволило существенно стабилизировать суспензию и практически полностью избежать внутридиффузионных ограничений.

Наиболее распространенными являются железные нанокатализаторы. Активной фазой этих катализаторов являются карбидные их формы, которые легко образуются из металла или его оксида. Вследствие этого в качестве исходных форм с успехом могут быть применены как непосредственно металлические наночастицы железа, так и наноразмерные оксидные прекурсоры, которые можно активировать *in situ* водородом или оксидом углерода²¹.

Также широко изучены катализаторы на основе наночастиц кобальта. Изучено применение устойчивых к воде наночастиц кобальта с избирательностью 40% по отношению к углеводородам C₅₊ при синтезе в воде²².

Синтез Фишера-Тропша, относится к крупнотоннажным процессам, и дальнейшее изучение нанокатализа данной в данной области является актуальным и перспективным в связи с его возможным вводом в промышленность.

Гидрогенизационные технологии обеспечивают наиболее глубокую переработку тяжелых нефтяных остатков. Однако, с утяжелением сырья, для поддержания высокой конверсии необходимо повышать парциальное давление водорода до 15–25 МПа, что повышает капитальные затраты. Такая ситуация привела к попыткам применения наноразмерных катализаторов в сларри-реакторах.

Гидроконверсия с использованием наноразмерных катализаторов и специальная технология их формирования в зоне реакции способны наиболее полно решить данную проблему²³. Технология формирования частиц в зоне реакции (*in situ*)

заключается в образовании непосредственно в нефтяном сырье частиц катализатора, состоящего из солей металлов VI–VIII групп, с размером меньшим или равным молекулам асфальтенов. Прекурсор катализатора может быть подан в реактор либо в виде порошка, либо в виде водорастворимого или маслорастворимого соединения металла. После процесса гидроконверсии частицы катализатора остаются во фракциях с температурами кипения выше 420 °С и в коксе.

Активной формой катализатора в гидропроцессах являются сульфиды металлов, которые образуются из водорастворимых прекурсоров после их терморазложения и сульфидирования²⁴. Особенно важными являются исследования по получению наноразмерных частиц полифункциональных катализаторов, имеющих оптимальное соотношение гидрирующих и крекирующих центров. В этом направлении наибольший интерес представляют компоненты традиционных катализаторов гидрокаталитических процессов.

За последние годы были рассмотрены различные типы нанокатализаторов гидрокаталитических процессов. Наночастицы оксидов металлов, использовались в гидропереработке нефти благодаря их хорошей способности к адсорбции и окислению асфальтенов. Например, в работе²⁵ исследовали влияние NiO и PdO, нанесенных на катализаторы из наночастиц коллоидного диоксида кремния в процессе каталитического термического крекинга асфальтенов *n*-C₇. На основании их результатов было обнаружено, что присутствие NiO или PdO показало более высокую каталитическую активность, чем один носитель из диоксида кремния. Также сообщается, что биметаллический катализатор, состоящий из NiO и PdO, на носителе из наночастиц кремнезема продемонстрировал наивысшую каталитическую активность, подтверждая способность катализатора эффективно снижать энергию активации реакции при значительно низкой температуре.

В другом исследовании несколько типов наночастиц оксида металла, таких как CeO₂, Co₃O₄, MnO₂, α -Fe₂O₃ и α -Fe₂O₃ на носителе SiO₂, использовались вместе со сверхкритической водой для гидрокрекинга тяжелых нефтяных остатков²⁶. Катализаторы из наночастиц оксидов металлов способны значительно снижать образование кокса и лучшее превращать асфальтены, а сверхкритическая вода значительно снижать образование кокса.

Нанокатализаторы могут быть использованы в процессе гидрообессеривания для удаления сероорганических соединений, таких как тиолы, сульфиды, дисульфиды, тиофены, бензотиофены и их алкильных производных, с получением бензина, дизельного топлива и реактивного топлива

со сверхнизким содержанием серы. Например, наноленты α - MoO_3 с однородной морфологией и составом были успешно синтезированы и обладали такой же каталитической активностью в реакции гидрообессеривания дибензотиофена, что и обычный MoS_2 без носителя. В работе ²⁷ успешно разработали простое изготовление катализатора нового типа путем гомогенной имплантации CoMo в структуру многостенных углеродных нанотрубок. Его каталитическую способность в реакции гидрообессеривания сравнивали с обычным $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. На основании экспериментальных данных было выявлено, что интеграция CoMo в многостенные углеродные нанотрубки способна обеспечить лучшую каталитическую активность при удалении серы из газойля, чем $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Считается, что углеродные нанотрубки обеспечивают лучшее взаимодействие металла и носителя и электронный эффект на поверхности катализатора, а также улучшают его сорбционное сродство.

Особенно важным при переработке тяжелых видов сырья преимуществом наноразмерных катализаторов перед традиционными твердыми катализаторами процесса гидрокрекинга являются доступность частиц катализатора для органических молекул сырья любых форм и размеров. Кроме того, применение наноразмерных катализаторов позволяет значительно снизить давление процесса гидропереработки тяжелых нефтей и нефтяных остатков с 15–30 МПа до 6–7 МПа, а также снизить скорость реакций поликонденсации и полимеризации ¹.

Важное значение имеет разработка технологий по эффективному извлечению наночастиц металлов из продуктов процесса и их регенерация. Большая часть тяжелых металлов выводятся с вакуумным остатком.

В Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН разработали способ регенерации катализатора при гидроконверсии гудрона. Данный гидрометаллургический процесс, основан на обработке золошлакового остатка после сжигания высококипящих фракций аммиачным раствором карбоната аммония с получением водного раствора прекурсора нанокатализатора. Данная технология позволяет сократить расход наноразмерного Mo до 30 г на тонну сырья ²⁸.

Использование наноразмерных катализаторов позволяет подвергать гидроконверсии тяжелые углеводородные остатки практически любой сложности с одновременным выделением из их состава ценных металлов. Данный процесс является довольно гибким и подходит для завода любой мощности. Получаемые дистилляты могут стать хорошим сырьем для процессов каталити-

ческого риформинга бензинов, гидропереработки, каталитического крекинга и производства базовых масел. Интеграция данной технологии в структуру НПЗ позволит существенно повысить глубину переработки нефти.

В Уфимском государственном нефтяном техническом университете и Башкирском государственном университете проводятся исследования по изучению влияния наноразмерных катализаторов на процессы термодеструктивной переработки нефтяных остатков. Так, было установлено, что образец мазута с добавкой 2-этилгексаноата никеля уже при температуре 454 °С практически полностью превращается в испаряемые при этих условиях продукты, в то время как образец мазута без такой добавки даже при температуре 477 °С сохраняет до 20% исходной массы. Использование каталитической системы, полученной термодеструктивной разгонкой вакуумного газойля в присутствии 2-этилгексаноата никеля, в количестве 10% мас. на битуминозную нефть позволяет повысить выход дистиллятной фракции с пределами выкипания в н.у. 112–220 °С с 43 до 73 %. Средний размер частиц, образуемых при термическом воздействии до 360 °С на мазут с добавлением 2-этилгексаноата никеля составляет около 80 нм. При кипячении вакуумного газойля, содержащего 2-этилгексаноат никеля, наблюдается образование ультрадисперсного коллоидного раствора, со средним размером частиц около 10 нм ²⁹. Согласно рентгенограммам образцов кубовых остатков после деструктивной разгонки венесуэльской нефти, гудрона этой нефти и вакуумного газойля в присутствии 2-этилгексаноатов цинка и никеля, в результате термического разложения прекурсоров образуются как металлы, так и их оксиды, и сульфиды ³⁰.

Таким образом, интерес к нанотехнологиям как в России, так и во всем мире за последние десятилетия существенно вырос. Многочисленные исследования стали отправной точкой для многих инновационных решений в самых разных областях, в том числе, и в производстве катализаторов нового поколения. Применение наноразмерных катализаторов в нефтеперерабатывающей промышленности позволит повысить селективность процессов, сократит время реакций, смягчит эксплуатационные условия процессов и снизит отравляемость катализаторов. Необходимо дальше развивать исследования по разработке эффективных технологий по изготовлению наночастиц, извлечению нанокатализаторов из продуктов реакции и их регенерации. Все это повысит эффективность технологических процессов и выведет нефтепереработку на новый уровень.

Литература

1. Солодова Н.Л., Терентьева Н.А. Наноматериалы и нанотехнологии в нефтепереработке // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т.16, №3. – С.209-216.
2. Kwangjin An., Gabor A. Somorjai. Nanocatalysis I: Synthesis of Metal and Bimetallic Nanoparticles and Porous Oxides and Their Catalytic Reaction Studies // *Catalysis Letters*. – 2015. – V.145, №1. – Pp.233-248.
3. Одинцов А.А., Сергеев М.О., Ревина А.А., Боева О.А. Размерный эффект в каталитических свойствах наночастиц золота // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Т.28, №6. – С.118-121.
4. Pachon L.D., Rothenberg G. Transition-metal nanoparticles: synthesis, stability and the leaching issue // *Applied Organometallic Chemistry*, V. 22, I. 6, 2008, P. 288-299.
5. Murphy C.J., Sau T.K., Gole A.M., Orendorff C.J., Gao J., Gou L., Hunyadi S.E., Li T. Anisotropic metal nanoparticles: synthesis, assembly, and optical applications // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – V.109, №29. – Pp.13857-13870.
6. Fakoua M.F., Shah S.N. Emergence of nanotechnology in the oil and gas industry: Emphasis on the application of silica nanoparticles // *Petroleum*. – 2017. – V.3, №4. – Pp.391-405.
7. Карпов И.В., Ушаков А.В., Федоров Л.Ю., Лепешов А.А. Метод получения нанодисперсных материалов в плазме импульсного дугового разряда низкого давления // Журнал технической физики. – 2014. – Т.84, №4. – С. 93-97.
8. Yoosuk B., Kim J.H., Song C., Ngamcharussrivichai C., Prasassarakich P. Highly active MoS₂, CoMoS₂ and NiMoS₂ unsupported catalysts prepared by hydrothermal synthesis for hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene // *Catalysis Today*. – 2008. – V.130, №1. – Pp.14-23.
9. Hellweg T. Phase structures of microemulsions // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. – 2002. – V.7, №1-2. – Pp.50-56.
10. Khalil M., Jan B.M., Tong C.W., Berawi M.A. Advanced nanomaterials in oil and gas industry: Design, application and challenges // *Applied Energy*. – 2017. – V.191. – Pp.287-310.
11. Prasek J., Drbohlavova J., Chomoucka J., Hubalek J., Jasek O., Adam V., Kizek R. Methods for carbon nanotubes synthesis – a review // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – V.21, №40. – Pp.15872-15884.
12. Li H., Han L., Cooper-White J., Kim I. Palladium nanoparticles decorated carbon nanotubes: facile synthesis and their applications as highly efficient catalysts for the reduction of 4-nitrophenol // *Green Chemistry*. – 2012. – V.14, №3. – Pp.586-591.
13. Tang H., Yu C.H., Oduoro W., He Y., Tsang S.C. Engineering of a monodisperse core-shell magnetic Ti-O-Si oxidation nanocatalyst // *Langmuir*. – 2008. – V.24, №5. – Pp.1587-1590.
14. Аль Саеди Бассам Шариф Денеф, Горшков Н.В. Использование нанокатализаторов в крекинге // Бурение и нефть. – 2009. – №5. – С.34-36.
15. Уржумова Е.В., Величкина Л.М., Восмеринов А.В., Ермаков А.Е. Усовершенствование катализаторов обогащения прямогонных бензиновых фракций нефти // Катализ в промышленности. – 2011. – №2. – С.28-32.
16. Glikin M., Kudryavtsev S., Mahmmud S. Conversion of natural gas in the process of steam reforming via aerosol nanocatalysis technology // *Journal of Chemical Technology*. – 2012. – V.159, №1. – Pp.5-12.

References

1. Solodova N.L., Terent'eva N.A. *Nanomaterialy i nanotekhnologii v neftepererabotke* [Nanomaterials and nanotechnologies in oil refining]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2013, vol.16, no.3, pp.209-216.
2. Kwangjin An., Gabor A. Somorjai. [Nanocatalysis I: Synthesis of Metal and Bimetallic Nanoparticles and Porous Oxides and Their Catalytic Reaction Studies]. *Catalysis Letters*, 2015, vol.145, is.1, pp.233-248.
3. Odintsov A.A., Sergeev M.O., Revina A.A., Boeva O.A. *Razmernyi effekt v kataliticheskikh svoistvakh nanochastits zolota* [Size effect in the catalytic properties of gold nanoparticles]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii* [Advances in chemistry and chemical technology], 2014, vol.28, no.6, pp. 118-121.
4. Pachon L.D., Rothenberg G. [Transition-metal nanoparticles: synthesis, stability and the leaching issue]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2008, vol.22, is.6, pp.288-299.
5. Murphy C.J., Sau T.K., Gole A.M., Orendorff C.J., Gao J., Gou L., Hunyadi S.E., Li T. [Anisotropic metal nanoparticles: synthesis, assembly, and optical applications]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, vol.109, no.29, pp.13857-13870.
6. Fakoua M.F., Shah S.N. [Emergence of nanotechnology in the oil and gas industry: Emphasis on the application of silica nanoparticles]. *Petroleum*, 2017, vol.3, no.4, pp.391-405.
7. Karpov I.V., Lepeshev A.A., Ushakov A.V., Fedorov L.Y. [Method for producing nanomaterials in the plasma of a low-pressure pulsed arc discharge]. *Technical Physics*, 2014, vol.59, no.4, pp.559-563.
8. Yoosuk B., Kim J.H., Song C., Ngamcharussrivichai C., Prasassarakich P. [Highly active MoS₂, CoMoS₂ and NiMoS₂ unsupported catalysts prepared by hydrothermal synthesis for hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene]. *Catalysis Today*, 2008, vol.130, no.1, pp.14-23.
9. Hellweg T. [Phase structures of microemulsions]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2002, vol.7, no.1-2, pp.50-56.
10. Khalil M., Jan B.M., Tong C.W., Berawi M.A. [Advanced nanomaterials in oil and gas industry: Design, application and challenges]. *Applied Energy*, 2017, vol.191, pp.287-310.
11. Prasek J., Drbohlavova J., Chomoucka J., Hubalek J., Jasek O., Adam V., Kizek R. [Methods for carbon nanotubes synthesis – a review]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, vol.21, no.40, pp.15872-15884.
12. Li H., Han L., Cooper-White J., Kim I. [Palladium nanoparticles decorated carbon nanotubes: facile synthesis and their applications as highly efficient catalysts for the reduction of 4-nitrophenol]. *Green Chemistry*, 2012, vol.14, no.3, pp.586-591.
13. Tang H., Yu C.H., Oduoro W., He Y., Tsang S.C. [Engineering of a monodisperse core-shell magnetic Ti-O-Si oxidation nanocatalyst]. *Langmuir*, 2008, vol.24, no.5, pp.1587-1590.
14. Al' Saedi Bassam Sharif Deneff, Gorshkov N.V. . *Ispol'zovanie nanokatalizatorov v krekninge* [The use of nanocatalysts in cracking]. *Burenie i nef't'* [Drilling and oil], 2009, no.5, pp.34-36.
15. Urzhumova E.V., Velichkina L.M., Vosmerikov A.V., Ermakov A.E. [Improving catalysts for the refining of straight-run gasoline fractions of petroleum]. *Catalysis in Industry*, 2011, vol.3, no.2, pp.157-160.
16. Glikin M., Kudryavtsev S., Mahmmud S. [Conversion of natural gas in the process of steam reforming via aerosol nanocatalysis technology]. *Journal of Chemical Technology*, 2012, vol.159, no.1, pp.5-12.

17. Dantas J., Leal E., Cornejo D.R., Kiminami R.H.G.A., Costa A.C.F.M. Biodiesel production evaluating the use and reuse of magnetic nanocatalysts NiO₅ZnO₅Fe₂O₄ synthesized in pilot-scale // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2018. – V.11, №1. – P.1-17.
18. Farsi A., Mansouri S.S. Influence of nanocatalyst on oxidative coupling, steam and dry reforming of methane: A short review // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2016. – V.9, Suppl.1. – Pp.S28-S34.
19. Антипов Е.М., Мушина Е.А., Сметанников О.В., Чинова М.С., Гавриленко И.Ф., Бондаренко Г.Н., Подольский Ю.Я., Ребров А.В., Шклярчук Б.Ф., Хаджиев С.Н. Транс-полимеризация и сополимеризация диенов на титано-магниевых нанокатализаторах // *Производство и использование эластомеров*. – 2008. – №1. – С.8-15.
20. Хаджиев С.Н., Лядов А.С., Крылова М.В., Крылова А.Ю. Синтез Фишера-Тропша в трехфазной системе с наноразмерными частицами железного катализатора // *Нефтехимия*. – 2011. – Т.51, №1. – С.25-32.
21. Хаджиев С.Н., Крылова А.Ю. Синтез Фишера-Тропша в трехфазной системе в присутствии наноразмерных катализаторов // *Нефтехимия*. – 2011. – Т.51, №2. – С.84-96.
22. Wang H., Kou Yu. Aqueous-phase Fischer-Tropsch synthesis catalyzed by cobalt nanoparticles // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2013. – V.34, №10. – Pp.1914-1925.
23. Озеренко А.А., Заманов В.В. Нанотехнология глубокой переработки нефти // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2007. – №3. – С.28-32.
24. Зекель Л.А., Краснобаева Н.В., Кадиев Х.М., Хаджиев С.Н., Шпирт М.Я. Применение нанокаталитических систем для глубокой переработки углей и тяжелого нефтяного сырья // *Химия твердого топлива*. – 2010. – №6. – С.22-30.
25. Montoya T., Argel B.L., Nassar N.N., Franco C.A., Cortes F.B. Kinetics and mechanisms of the catalytic thermal cracking of asphaltenes adsorbed on supported nanoparticles // *Petroleum Science*. – 2016. – V.13, №3. – Pp.561-571.
26. Hosseinpour M., Fatemi S., Ahmadi S.J. Catalytic cracking of petroleum vacuum residue in supercritical water media: impact of α -Fe₂O₃ in the form of free nanoparticles and silica-supported granules // *Fuel*. – 2015. – V.159, №1. – Pp.538-549.
27. Mohammed M.I., Razak A.A.A., Shehab M.A. Synthesis of nanocatalysts for hydrodesulfurization of gasoil using laboratory hydrothermal rig // *Arabian Journal for Science and Engineering*. – 2017. – V.42, №4. – Pp.1381-1387.
28. Висалиев М.Я., Шпирт М.Я., Кадиев Х.М., Дворкин В.И., Магоматов Э.Э., Хаджиев С.Н. Комплексная переработка тяжелых высоковязких нефтей и нефтяных остатков с извлечением ванадия, никеля и молибдена // *Химия твердого топлива*. – 2012. – №2. – С.32-39.
29. Мустафин И.А., Судакова О.М., Кожанова А.А., Фокина Е.О., Валинурова Э.Р., Мустафин А.Г., Галиахметов Р.Н. Об изменении компонентного состава дистиллята прямогонного мазута после каталитического крекинга в присутствии 2-этилгексаноатов цинка, никеля и железа // *Нефтехимия*. – 2018. – Т.58, №6. – С.707-711.
30. Мустафин И.А., Судакова О.М., Галиахметов Р.Н., Ахметов А.Ф., Мустафин А.Г. Рентгенофазные исследования остатков нефтепродуктов после термokatалитической деструкции в присутствии 2-этилгексаноатов цинка и никеля // *Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний*. – 2016. – №12. – С.18-23.
17. Dantas J., Leal E., Cornejo D.R., Kiminami R.H.G.A., Costa A.C.F.M. [Biodiesel production evaluating the use and reuse of magnetic nanocatalysts NiO₅ZnO₅Fe₂O₄ synthesized in pilot-scale]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2018, vol.11, no.1, pp.1-17.
18. Farsi A., Mansouri S.S. [Influence of nanocatalyst on oxidative coupling, steam and dry reforming of methane: A short review]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016, vol.9, suppl.1, pp.S28-S34.
19. Antipov E.M., Mushina E.A., Smetannikov O.V., Chinova M.S., Gavrilenco I.F., Bondarenko G.N., Podol'skii Yu.Ya., Rebrov A.V., Shklyaruk B.F., Khadzhiev S.N. *Trans-polimerizatsiya i sopolimerizatsiya dienov na titanomagnievykh nanokatalizatorakh* [Trans-polymerization and copolymerization of dienes on titanium-magnesium nanocatalysts]. *Proizvodstvo i ispol'zovanie elastomerov* [Production and use of elastomers], 2008, no.1, pp.8-15.
20. Khadzhiev S.N., Lyadov A.S., Krylova M.V., Krylova A.Yu. [Fischer-Tropsch Synthesis in a Three-Phase System with Iron Catalyst Nanoparticles]. *Petroleum Chemistry*, 2011, vol.51, no.1, pp.24-31.
21. Khadzhiev S.N., Krylova A.Yu. [Fischer-Tropsch Synthesis in a Three-Phase System over Nanocatalysts (Review)]. *Petroleum Chemistry*, 2011, vol.51, no.2, pp.74-85.
22. Wang H., Kou Yu. [Aqueous-phase Fischer-Tropsch synthesis catalyzed by cobalt nanoparticles]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2013, vol. 34, no.10, pp.1914-1925.
23. Ozerenko A.A., Zamanov V.V. *Nanotekhnologiya glubokoi pererabotki nefiti* [Nanotechnology of deep oil refining]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2007, no. 3, pp. 28-32.
24. Zekel L.A., Krasnobayeva N.V., Shpirt M.Y., Kadiev K.M., Khadzhiev S.N. [Application of nanocatalytic systems for deep processing of coal and heavy petroleum feedstock]. *Solid Fuel Chemistry*, 2010, vol.44, no.6, pp.387-395.
25. Montoya T., Argel B.L., Nassar N.N., Franco C.A., Cortes F.B. [Kinetics and mechanisms of the catalytic thermal cracking of asphaltenes adsorbed on supported nanoparticles]. *Petroleum Science*, 2016, vol.13, no.3, pp.561-571.
26. Hosseinpour M., Fatemi S., Ahmadi S.J. [Catalytic cracking of petroleum vacuum residue in supercritical water media: impact of α -Fe₂O₃ in the form of free nanoparticles and silica-supported granules]. *Fuel*, 2015, vol.159, no.1, pp.538-549.
27. Mohammed M.I., Razak A.A.A., Shehab M.A. [Synthesis of nanocatalysts for hydrodesulfurization of gasoil using laboratory hydrothermal rig]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2017, vol.42, no.4, pp.1381-1387.
28. Visaliev M.Y., Shpirt M.Y., Kadiev K.M., Dvorkin V.I., Magomadov E.E., Khadzhiev S.N. [Integrated conversion of extra-heavy crude oil and petroleum residue with the recovery of vanadium, nickel, and molybdenum]. *Solid Fuel Chemistry*, 2012, vol.46, no.2, pp.100-107.
29. Mustafin I.A., Valinurova E.R., Sudakova O.M., Kozhanova A.A., Fokina E.O., Mustafin A.G., Galiakhmetov R.N. [On the change in the component composition of straight-run fuel oil distillate by catalytic cracking in the presence of zinc, nickel, and iron 2-ethylhexanoates]. *Petroleum Chemistry*, 2018, vol.58, no.12, pp.1051-1055.
30. Mustafin I.A., Sudakova O.M., Galiakhmetov R.N., Akhmetov A.F., Mustafin A.G. *Rentgenofaznye issledovaniya ostatkov nefteproduktov posle termokatoliticheskoi destruktzii v prisutstvii 2-etilgeksanoatov tsinka i nikelya* [X-ray phase studies of oil residues after thermal catalytic destruction in the presence of zinc and nickel 2-ethylhexanoates]. *Mir nefteproduktov. Vestnik neftyanykh kompanii* [World of petroleum products], 2016, no. 12, pp. 18-23.

М. Р. Юсупов (асп.), А. В. Ганцев (к.т.н., доц.),
А. Ф. Ахметов (д.т.н., проф.), К. Е. Умуракова (студ.)

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПЛОТНОГО РЕАКТИВНОГО ТОПЛИВА ПУТЕМ РИФОРМИНГА ТЯЖЕЛОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ ПРОИЗВОДСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра технологии нефти и газа
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: marsel.yusupov.2014@mail.ru

M. R. Yusupov, A. V. Gantsev, A. F. Akhmetov, K. E. Umurakova

PRODUCTION OF HIGH DENSITY JET FUEL BY REFORMING HEAVY GASOLINE FRACTION

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: marsel.yusupov.2014@mail.ru

Рассмотрен вариант переработки тяжелой бензиновой фракции (фракция 170-кк), вырабатываемой на комплексе производства ароматических углеводородов на секции предфракционирования гидроочищенных бензинов, в качестве сырья каталитического риформинга бензинового профиля. Установлено, что вовлечение фракции 170-кк в сырье риформинга со стационарным слоем катализатора способствует увеличению доли ароматических углеводородов и октанового числа платформата на 3.6% мас. и 2.5 пункта соответственно. Рост доли ароматических углеводородов обусловлен интенсивной ароматизацией углеводородов C_{10+} фракции 170-кк. Повышенное содержание аренов нафталинового ряда в платформате способствует интенсивному нагарообразованию в двигателе, поэтому перед вовлечением платформата в товарные бензины потребуются предварительное выделение углеводородов C_{10+} , которые можно использовать для получения высокоплотных реактивных топлив. Вовлечение фракции 170-кк в сырье риформинга позволит увеличить выработку реактивных топлив Т-6, Т-8В.

Ключевые слова: высокоплотные реактивные топлива; гидрогенизат; каталитический риформинг; производство ароматических углеводородов; фракция 170-кк; энергоэффективность.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-38-90189.

The article considers options for processing of heavy gasoline fraction produced in the pre-fractionation section of hydrotreated gasoline to obtain aromatic reforming feedstock. It has been established that the involvement of the 170-end boiling point fraction in the reforming feedstock with a fixed catalyst bed contributes to an increase in the proportion of aromatic hydrocarbons and the platformate octane number by 3.6% wt. and 2.5 points respectively. The increase in the share of aromatic hydrocarbons is due to the intensive aromatization of C_{10+} hydrocarbons of the 170-end boiling point fraction. The increased content of naphthalene arenes in platformate contributes to intense carbon formation in the engine, therefore, before involving platformate in commercial gasoline, preliminary separation of C_{10+} hydrocarbons, which can be used to produce high-density jet fuels, will be required. The involvement of the 170-end boiling point fraction in the reforming feedstock will increase the production of jet fuels Т-6, Т-8V.

Key words: catalytic reforming; energy efficiency; gasoline; hydrogenate; production of aromatic hydrocarbons; rectification process.

The study was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research within the framework of the scientific project No. 20-38-90189.

Дата поступления 16.09.22

В связи с развитием нефтехимической промышленности растет спрос на индивидуальные ароматические углеводороды, которые в основном получают на установках каталитического риформинга. Для интенсификации процесса бензиновые фракции перерабатывают на установках риформинга с непрерывной регенерацией катализатора (НРК), работающих при низких давлениях и высоких температурах. Сырьем риформинга ароматического профиля является гидроочищенная бензиновая фракция с пониженным концом кипения 170 °С, что обеспечивает выделение ксиолов требуемой концентрации фракционированием реформата. Образованную при формировании сырья риформинга тяжелую гидроочищенную фракцию 170-кк, которая, предположительно, должна иметь конец кипения 180 °С, направляют как компонент товарного дизельного топлива^{1, 2}. Полученный при вовлечении вышеуказанной фракции продукт обладает меньшими смазывающей способностью и цетановым числом, а также повышенной температурой вспышки. В работе³ авторами показано, что 90% углеводородов фракции 170-кк выкипают в пределах до 180 °С, и направление данной фракции, как компонента товарного дизельного топлива, ухудшает показатели качества топливной композиции. Поэтому поиск альтернативных путей переработки данной фракции актуален. Перспективным направлением ее переработки может являться использование в качестве сырья каталитического риформинга.

В работе на базе модели *Aspen Hysys* проанализированы варианты вовлечения фракции 170-кк в сырье каталитического риформинга. В табл. 1 показан состав сырья установки, фракции 170-кк и их смесей.

В табл. 2 приведен состав реформата, полученного на смесевом сырье при различном соотношении г.г и о.ф. После внесения составов в модель была произведена калибровка и изменение коэффициентов активности реакций на режимные параметры установок. Первоначальную оценку влияния вовлечения фракции 170-кк в сырье производили на модели риформинга со стационарным слоем катализатора. Процесс проводился при температурах на входе в реактор 476 °С и давлении в реакторном блоке 2.4 МПа. Фракцию добавляли в сырье с шагом 5% мас.

На рис. 1–5 представлены полученные графические зависимости.

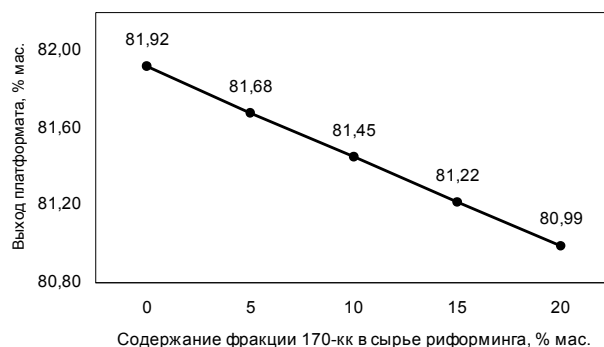


Рис. 1. Зависимость выхода реформата от содержания фракции 170-кк в сырье риформинга

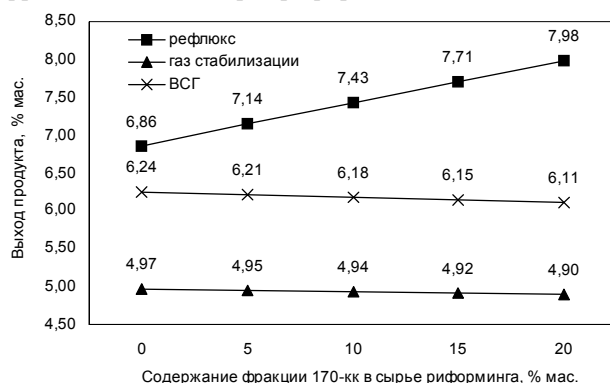


Рис. 2. Зависимость выхода газа стабилизации, рефлюкса и отдувочного ВСГ от содержания фракции 170-кк в сырье риформинга

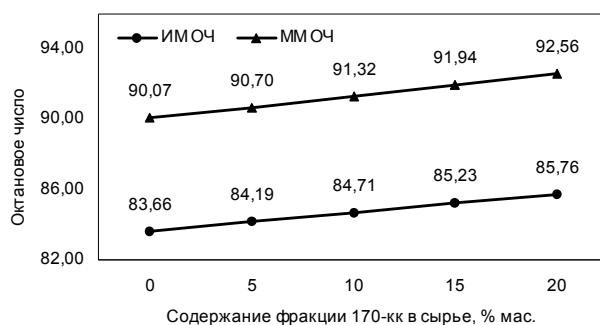


Рис. 3. Зависимость октанового числа реформата от содержания фракции 170-кк в сырье риформинга

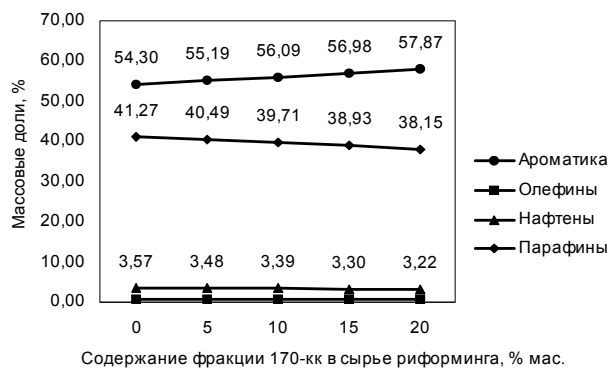


Рис. 4. Зависимость содержания углеводородов платформата от содержания фракции 170-кк в сырье риформинга

Таблица 1

Углеводородный состав сырья каталитического риформинга гидрогенизата(Г.Г.), и смесей (Г.Г) с остаточной фракцией 170-кк(О.Ф.)

Углеводородный состав	Г.Г.	О.Ф.	Г.Г+(О.Ф.5% мас.)	Г.Г+(О.Ф.10% мас.)	Г.Г+(О.Ф.15% мас.)	Г.Г+(О.Ф.20% мас.)
н-Парафины	25.18	19.91	24.92	24.65	24.39	24.13
C5	1.00	0.00	0.95	0.90	0.85	0.80
C6	6.31	0.00	5.99	5.68	5.36	5.04
C7	6.86	0.00	6.51	6.17	5.83	5.49
C8	5.00	0.00	4.75	4.50	4.25	4.00
C9	3.98	1.96	3.88	3.78	3.68	3.58
C10	2.04	15.17	2.70	3.35	4.01	4.67
C11	0.00	2.47	0.12	0.25	0.37	0.49
C12	0.00	0.30	0.01	0.03	0.04	0.06
Изопарафины	30.29	35.13	30.54	30.78	31.02	31.26
C5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C6	4.42	0.00	4.20	3.98	3.76	3.54
C7	6.89	0.00	6.55	6.20	5.86	5.51
C8	8.34	0.00	7.92	7.50	7.09	6.67
C9	6.34	0.40	6.04	5.75	5.45	5.15
C10	4.30	23.60	5.26	6.23	7.19	8.16
C11	0.00	11.13	0.56	1.11	1.67	2.23
C12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Нафтенy	31.24	17.33	30.54	29.85	29.15	28.46
C5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C6	4.84	0.00	4.60	4.36	4.11	3.87
C7	9.49	0.00	9.01	8.54	8.07	7.59
C8	10.45	0.02	9.93	9.41	8.88	8.36
C9	5.17	4.32	5.13	5.09	5.04	5.00
C10	1.29	10.28	1.74	2.19	2.64	3.09
C11	0.00	2.71	0.14	0.27	0.41	0.54
C12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Олефины	0.00	0.83	0.04	0.08	0.12	0.17
C5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C7	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C9	0.00	0.24	0.01	0.02	0.04	0.05
C10	0.00	0.59	0.03	0.06	0.09	0.12
C11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Арены	13.29	26.79	13.96	14.64	15.31	15.99
C5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C6	0.15	0.00	0.14	0.14	0.13	0.12
C7	1.23	0.00	1.17	1.11	1.05	0.98
C8	3.03	0.08	2.88	2.73	2.58	2.44
C9	4.24	14.76	4.76	5.29	5.82	6.34
C10	4.06	9.06	4.31	4.56	4.81	5.06
C11	0.00	2.14	0.66	0.74	0.82	0.90
C12	0.00	0.51	0.03	0.05	0.08	0.10

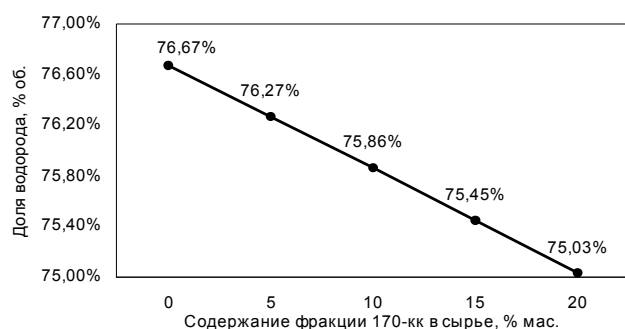


Рис. 5. Зависимость содержания водорода в ВСГ от содержания фракции 170-кк в сырье риформинга

Расчеты показали, что при добавлении фракции 170-кк в сырье риформинга со стационарным слоем катализатора выход платформата уменьшается на ~0.9% мас., при одновременном росте выхода рефлюкса. Отдув ВСГ совместно с долей водорода падает (на 0.13 и 1.64 соответственно), а суммарный перепад температур по реакторам снижается на 5 °С, что свидетельствует о преимущественной интенсификации реакций гидрокрекинга, обуславливающей уменьшение выхода риформата и ВСГ.

Углеводородный состав продуктов каталитического риформинга

Углеводородный состав	Риформат	Риформат (Г.Г+(О.Ф.5 мас.))	Риформат (Г.Г+(О.Ф.10 мас.))	Риформат (Г.Г+(О.Ф.15 мас.))	Риформат (Г.Г+(О.Ф.20 мас.))
n-Парафины	20.8	20.24	19.68	19.12	18.56
C5	3.56	3.49	3.42	3.35	3.27
C6	12.80	12.46	12.12	11.77	11.43
C7	4.01	3.86	3.72	3.59	3.45
C8	0.33	0.31	0.30	0.29	0.27
C9	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
C10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C11	0.00	0.01	0.02	0.02	0.03
C12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Изопарафины	20.46	20.25	20.03	19.81	19.59
C5	4.82	4.69	4.57	4.44	4.31
C6	6.80	6.81	6.82	6.83	6.84
C7	6.10	5.95	5.81	5.67	5.52
C8	2.05	1.98	1.92	1.86	1.80
C9	0.69	0.68	0.66	0.65	0.64
C10	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
C11	0.00	0.12	0.24	0.35	0.47
C12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Нафтенy	3.57	3.48	3.39	3.30	3.22
C5	0.07	0.06	0.06	0.06	0.06
C6	1.12	1.06	1.01	0.96	0.91
C7	0.77	0.72	0.67	0.63	0.58
C8	0.81	0.78	0.74	0.71	0.68
C9	0.72	0.71	0.70	0.69	0.68
C10	0.08	0.09	0.09	0.09	0.09
C11	0.00	0.06	0.11	0.16	0.21
C12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Олефины	0.86	0.84	0.81	0.79	0.76
C5	0.15	0.15	0.15	0.14	0.14
C6	0.08	0.08	0.08	0.07	0.07
C7	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
C8	0.59	0.57	0.55	0.53	0.51
C9	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Арены	54.30	55.19	56.09	56.98	57.87
C5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C6	2.25	2.17	2.08	2.00	1.91
C7	11.97	11.43	10.89	10.34	9.79
C8	18.60	17.84	17.07	16.30	15.51
C9	14.09	14.71	15.32	15.94	16.56
C10	6.68	7.63	8.57	9.53	10.49
C11	0.71	1.38	2.05	2.73	3.42
C12	0.00	0.03	0.07	0.1	0.14

Стоит отметить, что при снижении выхода риформата содержание ароматических углеводородов увеличилось на 3.6% мас. Октановое число продукта возросло на 2.5 и 2.1 пункта по ИМ и ММ соответственно, что объясняется высокой скоростью ароматизации углеводородов C10+ содержащихся во фракции 170-кк. При этом содержание бензола, толуола и ксилолов снижается. Так, содержание бензола при максимальном вовлечении остаточного гидрогенизата 170-кк снизилось на 0.34% мас. Увеличение выхода ароматических углеводородов более, чем на 30%, произошло за

счет образующихся в процессе риформинга из бициклических структур углеводородов C₁₀₊, , присутствие которых в автомобильных бензинах приводит к повышенному нагарообразованию в камерах сгорания двигателя и увеличению содержания сажевых примесей в выхлопных газах⁴. Поэтому вовлечение такого платформата в композицию автомобильных бензинов не представляется возможным. Целесообразно отделение ароматических углеводородов нафталинового ряда от полученного риформата путем фракционирования перед его вовлечением в композиции товарных

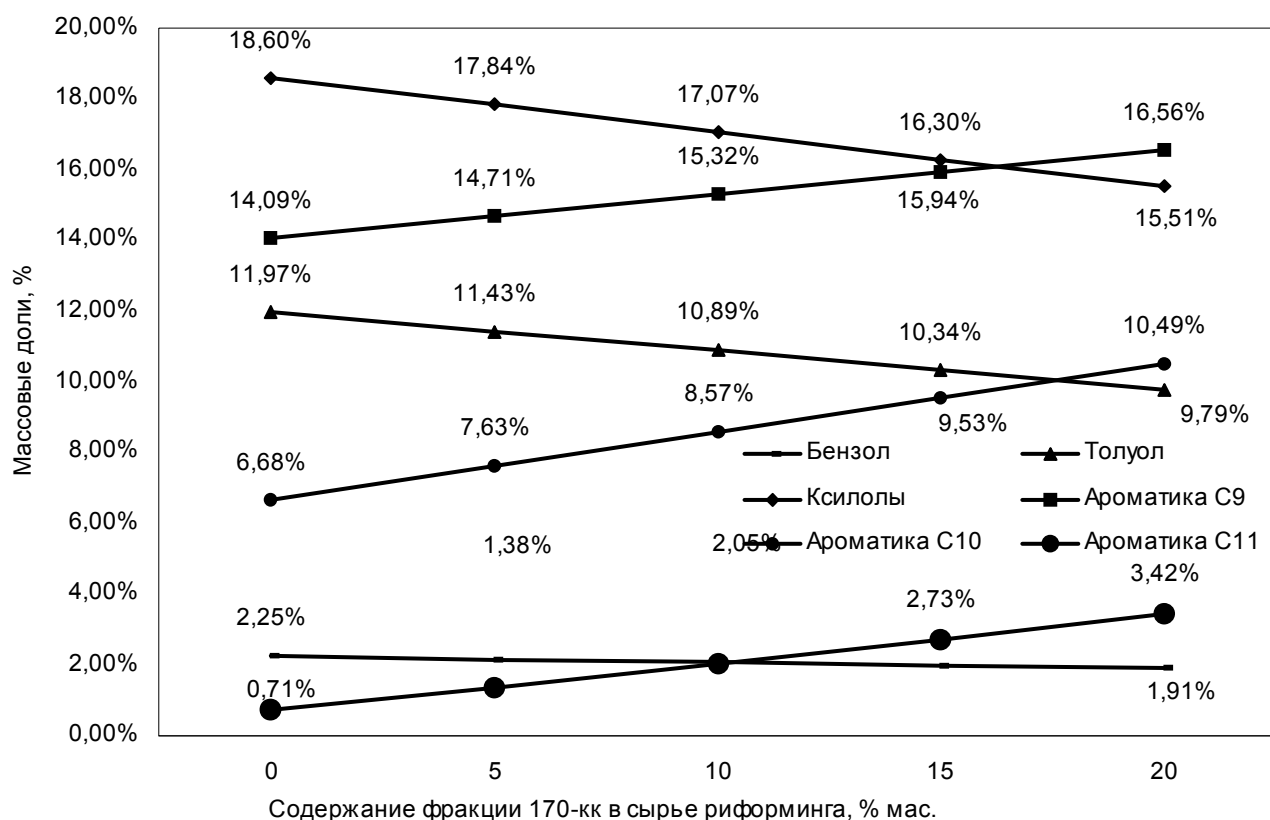


Рис. 6. Зависимость содержания ароматических углеводородов от содержания фракции 170-кк в сырье риформинга

автомобильных бензинов. Известен патент⁵, где авторами разработан способ получения высокоплотных реактивных топлив марок Т-6 и Т-8В путем гидрирования остатка C_{10+} ксилольного производства. Реактивные топлива Т-6, Т-8В на сегодняшний день получают путем глубокого гидрокрекинга легкого каталитического газойля (ЛКГ), который содержит большое количество трудногидрируемой серы, содержащейся в составе тиофеновых соединений. Технология гидрокрекинга ЛКГ имеет значительные капитальные и операционные затраты, поэтому поиск альтернативных способов получения высокоплотных топлив актуален⁶. Преимущество способа⁵ заключается в гидрировании бессернистого ароматического сырья при значительно меньшем давлении, но малое количество производимого ароматического концентрата вследствие ограничения фрак-

ционного состава сырья установки риформинга при производстве ароматических углеводородов сдерживает применение данной технологии. Вовлечение фракции 170-кк в сырье установки как раз позволяет интенсифицировать получение ароматических углеводородов C_{10+} . Таким образом, можно сделать вывод, что вовлечение фракции 170-кк в сырье установки риформинга бензинового профиля позволит увеличить выработку потенциального сырья для получения высокоплотных реактивных топлив Т-6, Т-8В. Платформат, полученный при риформинге фракции 170-кк в смеси с гидрогенизатом, потребует предварительного фракционирования для реализации следующей схемы: легкий платформат будет направляться в качестве компонента товарного топлива, а остаток C_{10+} использоваться в качестве сырья гидрирования для получения высокоплотных реактивных топлив.

Литература

1. Сулимов А.Д. Каталитический риформинг бензинов. – М.: Химия, 1973. – 152 с.
2. Маслянский Г.Н., Шапиро Р.Н. Каталитический риформинг бензинов: Химия и технология. – Л.: Химия, 1985. – 213 с.
3. Юсупов М.Р., Ганцев А.В., Аюпов Э.Р., Амиров А.Р., Ахметов А.Ф. Использование фракции 170-кк, получаемой на комплексе производства ароматических углеводородов // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2021. – №4. – С.69-88.
4. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. Часть вторая. Деструктивные процессы. – М.: КолосС, 2007. – 334 с.
5. Патент №2535670 РФ. Способ получения реактивного топлива для сверхзвуковой авиации / Ахметов А.В., Ахметов А.Ф., Осипенко А.Г. // ФИПС. – 2014. - №35.
6. Ахметов А.В., Шайжанов Н.С., Загидуллин Ш.Г. Анализ активности катализаторов гидрирования в процессе получения высокоплотных реактивных топлив // Баш. хим. ж. – 2014. – Т.21, №2. – С.94-98.

References

1. Sulimov A.D. *Kataliticheskiy riforming benzinov* [Catalytic reforming of gasolines]. Moscow, Khimiya Publ., 1973, 152 p.
2. Maslyanskiy G.N., Shapiro R.N. *Kataliticheskiy riforming benzinov: Khimiya i tekhnologiya* [Catalytic reforming of gasolines: Chemistry and technology]. Leningrad, Khimiya Publ., 1985, 213 p.
3. Yusupov M.R., Gantsev A.V., Ayupov E.R., Amirov A.R., Akhmetov A.F. *Ispolzovanie fraktsii 170-kk, poluchaemoy na komplekse proizvodstva aromatischeskikh uglevodorodov* [The using of fraction 170-end of boiling point obtained on complex of production of aromatic hydrocarbons]. *Elektronnyy nauchnyy zhurnal Neftegazovoye delo* [Electronic scientific journal Oil and gas business], 2021, no.4, pp.69-88.
4. Kapustin V.M., Gureev A.A. *Tekhnologiya pererabotki nefti. Chast vtoraya. Destruktivnye protsessy* [Oil refining technology. Part two. Destructive processes]. Moscow, KolosS Publ., 2007, 334 p.
5. Akhmetov A.V., Akhmetov A.F., Osipenko A.G. *Sposob polucheniya reaktivnogo topliva dlya sverkhzvukovoy aviatsii* [Method of producing jet fuel for supersonic aviation]. Patent RF, no.2535670, 2014.
6. Akhmetov A.V., Shayzhanov N.S., Zagidullin Sh.G. *Analiz aktivnosti katalizatorov gidrirovaniya v protsesse polucheniya vysokoplotnykh reaktivnykh topliv* [Analysis of the activity of hydrogenation catalysts in the process of obtaining high-density jet fuels]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2014, no.2, pp.94-98.

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

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИНАМИЧЕСКОЙ СОРБЦИИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ КАТИОНИТОМ КУ-2-8 В НАТРИЕВОЙ И ВОДОРОДНОЙ ФОРМАХ

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

T. P. Belova, L. S. Avfukova

COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF DYNAMIC SORPTION OF NON-FERROUS METALS BY CATION EXCHANGE RESIN KU-2-8 IN SODIUM AND HYDROGEN FORMS

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

Статья посвящена сорбционному извлечению ионов меди, никеля и кобальта из смешанных модельных растворов сульфокатионитом КУ-2-8 в натриевой и водородной формах. Для описания и сравнения сорбционных характеристик двух форм катионита применяли модели Адамса-Бохарта, Томаса и BDST модель. Коэффициенты корреляции R^2 изменяются в диапазоне от 0.90–0.99 для модели Адамса-Бохарта и от 0.93–0.99 для модели Томаса. На основании полученных данных можно сделать выводы о применимости данных моделей для описания процесса сорбции меди, никеля и кобальта из смешанных растворов при различных скоростях потока. В изученном диапазоне скоростей и высоте поглощающего слоя 10, 20 и 30 см суммарная практическая и теоретическая сорбционная емкость уменьшается. При сравнении суммарной сорбционной емкости в диапазоне скоростей от 1 до 5 мл/мин, авторы пришли к выводу, что скорость 5 мл/мин является наиболее технологичной. Установлено, что натриевая форма катионита КУ-2-8 по полученным данным лучше водородной.

Ключевые слова: высота поглощающего слоя; извлечение; катионит; кобальт; медь; никель; скорость потока; смешанный модельный раствор; сорбционная емкость; сорбция.

Сорбция в гидрометаллургии представляет собой физико-химический процесс поглощения твердыми или жидкими сорбентами (простых или комплексных ионов различных элементов) из ра-

The article is devoted to the sorption extraction of copper, nickel and cobalt ions from mixed model solutions by sulfonic cation exchanger resin KU-2-8 in sodium and hydrogen forms. To describe and compare the sorption characteristics of the two forms of the cation exchanger, the Adams-Bohart, Thomas and BDST models were used. The correlation coefficients R^2 range from 0.90–0.99 for the Adams-Bohart model and from 0.93–0.99 for the Thomas model. Based on the data obtained, it can be concluded that these models are applicable to describe the process of sorption of copper, nickel, and cobalt from mixed solutions at different flow rates. In the studied range of velocities and the height of the absorbing layer of 10, 20, and 30 cm, the total practical and theoretical sorption capacity decreases. When comparing the total sorption capacity in the speed range from 1 to 5 ml/min, the authors came to the conclusion that the speed of 5 ml/min is the most technologically advanced. It has been established that the sodium form of the cation exchanger resin KU-2-8, according to the data obtained, is better than the hydrogen form.

Key words: cationite; cobalt; composite model solution; copper; flow rate; height of absorption layer; nickel; recovery; sorption; sorption capacity.

створов или пульпы при выщелачивании руд и концентратов. Сорбция является наиболее распространенной гидрометаллургической технологией для промышленного выделения элементов с близкими химическими свойствами. Эффективность

Дата поступления 15.08.22

сорбционного процесса определяется химической структурой сорбентов. К сорбентам предъявляются жесткие требования – высокая эффективность сорбции, химическая устойчивость, простота процесса, дешевизна, доступность и др.^{1,2}.

Для разделения и выделения ценных металлов из высококонцентрированных растворов различного состава, в том числе из растворов гидрометаллургических производств, перспективной представляется сорбция с использованием катионообменной смолы КУ-2-8. Данный катионит относится к сильнокислотному типу и является наиболее часто используемым³⁻⁵. На сегодняшний день на рынке ионообменных смол присутствует большое количество производителей аналогов катионита КУ-2-8 – в Германии это Lewatit S-100 (Lewatit Monoplus S-100), в Англии – Purolite C-100, в США – Dowex Marathon C, Dowex Monosphere 650 C, Monosphere 500 C, Dowex HCR-S, Dowex HCR-S/S, Amberlite IR-120, Amberjet 1200, в Венгрии – Varion KS, в Индии – Tulsion, в Китае – Granion^{6,7}.

Однако применение сульфокатионита КУ-2-8 для сорбции металлов из смешанных растворов остается недостаточно изученным. Сорбент выдерживает много циклов сорбции-десорбции-регенерации, однако имеет низкую избирательность сорбции к ионам цветных металлов.

Настоящая работа является продолжением исследований по применению отечественного сульфокатионита КУ-2-8 для первичной переработки продуктивных растворов бактериально-химического выщелачивания сульфидных кобальт-медно-никелевых руд^{8,9}.

Целью работы является: выбор оптимальных условий концентрирования растворов бактериально-химического выщелачивания кобальт-медно-никелевых руд на основе сравнения сорбционных характеристик Н- и Na-форм сильнокислотного катионита КУ-2-8 по отношению к ионам цветных металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) в зависимости от скорости потока и высоты поглощающего слоя.

Благодаря математическому описанию сорбционного процесса можно спрогнозировать поведение системы сорбент-раствор при различных параметрах, выбранных для проведения эксперимента и влияющих на эффективность ионного обмена ионов цветных металлов – скорость потока, высота сорбционного слоя, концентрация раствора и т. д. Для описания сорбционных характеристик катионита были построены выходные кривые соотношения текущей концентрации металлов C_t (мг-экв/л) к начальной концентрации C_0 на выходе из колонки от времени t (рис. 1–3) для каждой скорости потока и для каждой высоты поглощаю-

щего слоя. Для описания зависимости степени извлечения компонента от продолжительности контакта раствора со слоем катионита, учитывающее влияние на динамику процесса диффузионных сопротивлений в каналах слоя и зернах ионообменника в колонне с неподвижной загрузкой была применена модель Томаса. Для определения кинетического коэффициента и оценки сорбционной емкости использовали модель Адамса-Бохарта и модель BDST¹⁰.

Материалы и методы исследования

Сорбцию проводили через колонки с высотой слоя сорбента 10, 20, 30 см и диаметром 10 мм. В качестве сорбента использовали промышленный сильнокислотный сульфокатионит КУ-2-8 высшего сорта, POLIFLOK-20298F01800 (Россия), ГОСТ 202298-74. Для сорбции ионов из сульфатных растворов использовали катионит в двух различных формах – в водородной и натриевой. Растворы пропускали методом нисходящего потока со скоростью – 1, 3, 5 мл/мин.

Смешанный модельный раствор содержал ионы металлов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} в равных концентрациях на уровне 480 ± 30 мг/л. Растворы готовили, растворяя в дистиллированной воде навески кристаллогидратов сульфатов солей цветных металлов (х.ч.). Определение концентрации катионов меди, никеля и кобальта в исходных растворах и элюатах проводили атомно-абсорбционным методом в ацетилено-воздушном пламени на приборе AA-6300 Shimadzu (Япония).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1а, 2а, 3а представлены выходные кривые зависимости суммарного значения C_t/C_0 от времени t . Полученные кривые имеют типичный S-образный вид. По полученным выходным кривым видно, что при увеличении высоты слоя сорбента увеличивается время проскока ионов металлов, а при увеличении скорости потока раствора – уменьшается.

На рис. 1б, 2б, 3б представлена суммарная зависимость C_t/C_0 от времени t . Расчеты вели методом линейной регрессии. Из рис.1 следует, что при скорости потока 1, 3 и 5 мл/мин модель Адамса-Бохарта может быть применена на участке графика, когда степень насыщения сорбента в натриевой форме имеет значение вплоть до 100%, а в водородной форме от 90 до 98 %.

Значения кинетического коэффициента K_{AB} (мл/мг·мин) для катионита в натриевой форме варьируют от 0.065 до 0.085 при скорости потока 1 мл/мин; от 0.138 до 0.189 при скорости

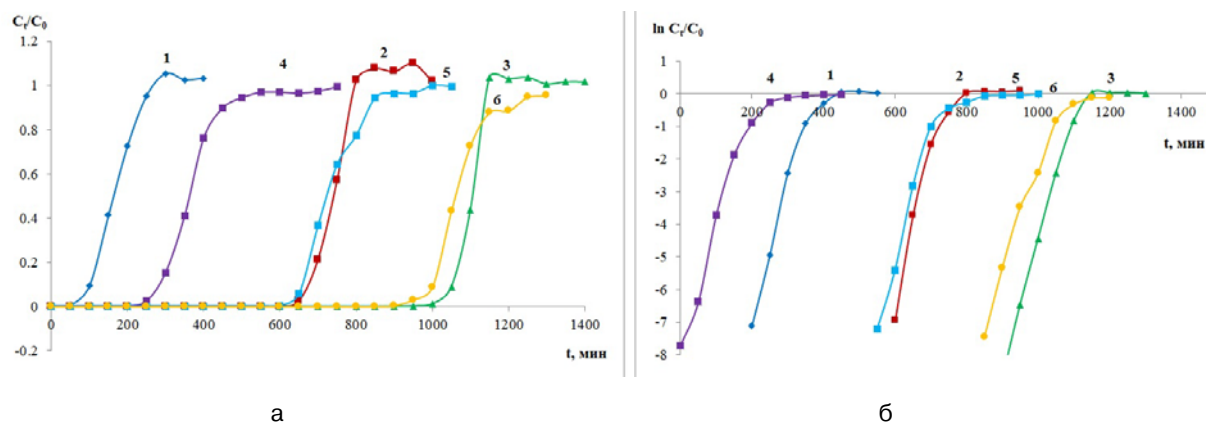


Рис. 1. Графические зависимости динамики сорбции цветных металлов от времени при скорости потока 1 мл/мин. Na-форма КУ-2-8: 1 – высота колонны 10 см; 2 – 20 см; 3 – 30 см; H-форма КУ-2-8: 4 – высота колонны 10 см; 5 – 20 см; 6 – 30 см; а – C_t/C_0 от t , мин; б – $\ln(C_t/C_0)$ от t , мин

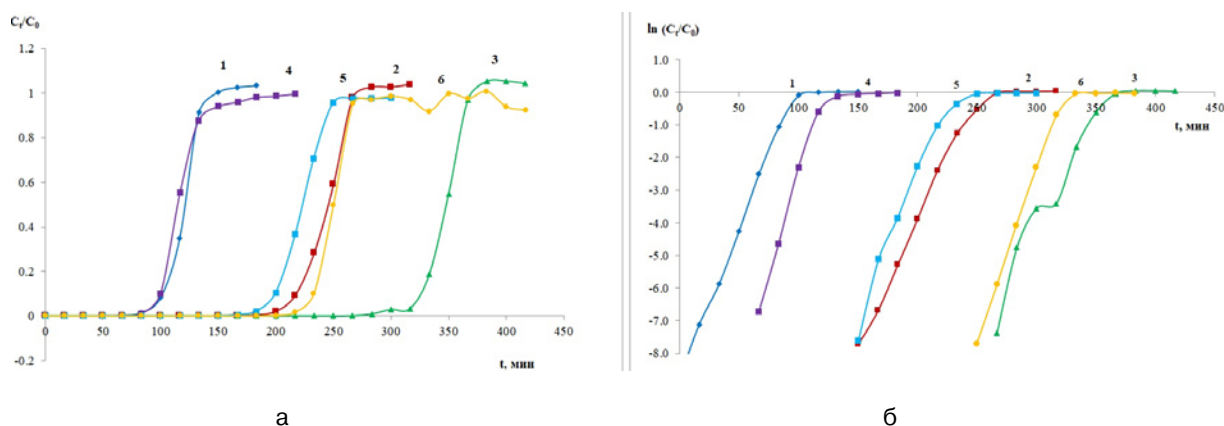


Рис. 2. Графические зависимости динамики сорбции цветных металлов от времени при скорости потока 3 мл/мин. Na-форма КУ-2-8: 1 – высота колонны 10 см; 2 – 20 см; 3 – 30 см; H-форма КУ-2-8: 4 – высота колонны 10 см; 5 – 20 см; 6 – 30 см; а – C_t/C_0 от t , мин; б – $\ln(C_t/C_0)$ от t , мин

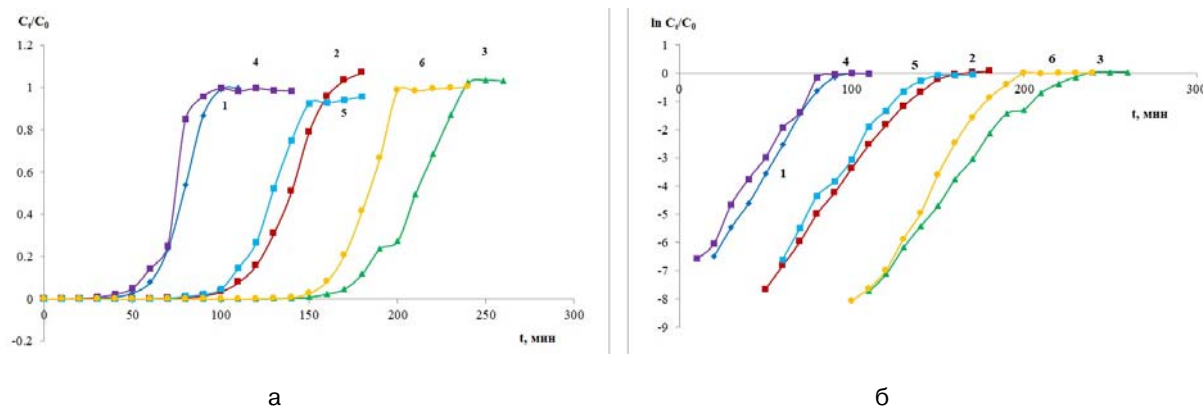


Рис. 3. Графические зависимости динамики сорбции цветных металлов от времени при скорости потока 5 мл/мин. Na-форма КУ-2-8: 1 – высота колонны 10 см; 2 – 20 см; 3 – 30 см; H-форма КУ-2-8: 4 – высота колонны 10 см; 5 – 20 см; 6 – 30 см; а – C_t/C_0 от t , мин; б – $\ln(C_t/C_0)$ от t , мин

3 мл/мин и от 0.127 до 0.189 при скорости 5 мл/мин. Для катионита в водородной форме значения кинетического коэффициента K_{AB} (мл/мг·мин) варьируют от 0.068 до 0.099 при скорости 1 мл/мин; от 0.178 до 0.277 при скорости 3 мл/мин и 0.112–0.248 при скорости 5 мл/мин.

Для расчета времени службы сорбционной колонны от высоты слоя сорбента использовали

модель BDST («толщина слоя/срок службы» («bed depth/service time»), которая характеризуется линейной зависимостью между толщиной слоя адсорбента Z , см в сорбционной колонне и временем t , мин его действия до проскока ионов цветных металлов. Графоаналитическим способом рассчитаны константа скорости переноса металлов из жидкой фазы в твердую K_a . Значения

Значения суммарной практической и теоретической сорбционной емкости КУ-2-8 в Na- и H-форме

№ п/п	Q, мл/мин	Z, см	SE сумм практ., мг-экв/г		SE сумм теор., мг-экв/г	
			Na-форма	H-форма	Na-форма	H-форма
1	1	10 см	3.19	3.19	3.52	3.42
		20 см	3.22	3.15	3.39	3.39
		30 см	3.32	3.03	3.53	3.04
2	3	10 см	3.22	3.00	3.63	3.23
		20 см	3.38	2.95	3.54	3.03
		30 см	3.24	2.67	3.37	2.77
3	5	10 см	3.62	3.23	3.80	3.44
		20 см	3.20	2.91	3.34	2.99
		30 см	3.27	2.69	3.40	2.69

константы скорости Ка уменьшаются по мере насыщения сорбционного слоя при всех изученных скоростях потока. Рассчитанные параметры позволяют произвести масштабирование колонны без дополнительного эксперимента.

В связи с тем, что селективность по ионам цветных металлов не наблюдается, целесообразно говорить о суммарной практической и теоретической сорбционной емкости. В табл. 1 представлены значения суммарной практической и теоретической сорбционной емкости катионита КУ-2-8 в Na- и H-форме в зависимости от высоты слоя сорбента и скорости потока раствора. Скорость пропускания раствора 5 мл/мин является наиболее технологичной по сравнению с 1 и 3 мл/мин. С увеличением высоты слоя сорбента в водородной форме суммарная сорбционная емкость уменьшается, а в натриевой форме разброс значений суммарной сорбционной емкости незначителен. При сравнении полученных экспериментальных данных двух форм катионита, уже на этом этапе можно сделать вывод, что эффективность сорбции выше для натриевой формы.

В табл. 2 представлены значения усредненной максимальной сорбционной емкости катионита в натриевой и водородной форме по отдельным ионам – Cu, Ni, Co в зависимости от скорости потока и вне зависимости от высоты слоя сорбента. Усредненная максимальная сорбционная емкость

незначительно изменяется в ряду $Cu < Ni < Co$ как для натриевой, так и для водородной формы КУ-2-8. Установлено, что значения сорбционной емкости в натриевой форме выше, чем в водородной.

Таблица 2

Значения усредненной максимальной сорбционной емкости КУ-2-8 в Na- и H-форме

№ п/п	Q, мл/мин	Компонент	Средн. SE max, мг-экв/г	
			Na-форма	H-форма
1	1	Cu	1.011	0.919
		Ni	1.139	1.019
		Co	1.091	1.184
2	3	Cu	1.003	0.926
		Ni	1.132	0.940
		Co	1.139	1.069
3	5	Cu	1.095	0.868
		Ni	1.134	1.069
		Co	1.135	1.036

Таким образом, модели Адамса-Бохарта и Томаса для описания процессов сорбции меди, никеля и кобальта из смешанных растворов натриевой и водородной формой катионита целесообразно применять, если не требуется их разделение. Промышленный сульфокатионит КУ-2-8 в водородной и натриевой форме может быть использован для извлечения Cu^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} из многокомпонентных растворов.

Литература

1. Самсонов Г. В., Никитин Н.И. Ионный обмен и иониты: сборник статей. – Л.: Наука, 1970. – 334 с.
2. Лебедев К. Б. Казанцев Е. И., Розманов В. М., Пахолков В. С., Чemezov В. А. Иониты в цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1975. – 352 с.
3. Makoskaya O.Yu., Kostromin K.S., Bryantseva N.I. Hydrometallurgical Technology for Processing of Galvanic Sludges // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – V.969. – 6 p.
4. Taghreed Zewail, Nibal Yousef. Kinetic study of heavy metal ions removal by ion exchange in batch conical air

Referenses

1. Samsonov G. V., Nikitin N.I. *Ionnyi obmen i ionity* [Ion exchange and ion exchange resins]. Leningrad, Nauka Publ., 1970, 334 p.
2. Lebedev K. B. Kazantsev E. I., Rozmanov V. M., Pakholkov V. S., Chemezov V. A. *Ionity v tsvetnoy metallurgii* [Ion exchange resins in non-ferrous metallurgy]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1975, 352 p.
3. Makoskaya O. Yu., Kostromin K. S., Bryantseva N. I. [Hydrometallurgical Technology for Processing of Galvanic Sludges]. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2020, vol.969, 6 p.

- spouted bed // *Alexandria Engineering Journal*. – 2015. – Т.54, №1. – Pp.83-90.
5. Haydarov A.A., Kashkay Ch.M., Guliyeva A.A., Huseynova A.B., Aghayev A.N., Jafarov Z.R. Recovery of precious metals from Dashkesan mineral tailings by combined methods // *Azerbaijan chemical journal*. – 2016. – №3. – Pp.121-129.
6. Авфукова Л.С., Белова Т.П. Сорбционное извлечение ионов цветных металлов из многокомпонентных растворов катионитом КУ-2-8 и его зарубежными аналогами // *Успехи современного естествознания*. – 2021. – №6. – С. 42-48.
7. El-Naggar M.R., El-Kamash A. M., Haneen Abdel Salam Ibrahim. Sorptive Removal of Cesium and Cobalt Ions in a Fixed bed Column Using Lewatit S100 Cation Exchange Resin // *Arab Journal of Nuclear Science and Applications*. – 2014. – V.47, №2. – Pp.77-93.
8. Белова Т.П., Ратчина Т.И., Ершова Л.С. Сорбционное извлечение никеля из продуктивных растворов бактериально-химического выщелачивания кобальт-медно-никелевых руд // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. – 2017. – №S32. – С.303-309.
9. Белова Т.П., Ершова Л.С. Сорбция цветных металлов из продуктивных растворов БХВ катионитом КУ-2-8 // *Естественные и технические науки*. – 2018. – №4 (118). – С.98-102.
10. Кумпаненко И. В., Иванова Н. А., Дюбанов М. В., Шаповалова О.В., Соловьянов А.А., Рошин А.В. Анализ выходных кривых динамического адсорбционного удаления загрязняющих веществ из воды // *Химическая физика*. – 2019. – Т.38, №3. – С.52-63.
4. Taghreed Zewail, Nibal Yousef. [Kinetic study of heavy metal ions removal by ion exchange in batch conical air spouted bed]. *Alexandria Engineering Journal*, 2015, vol.54, no.1, pp.83-90.
5. Haydarov A.A., Kashkay Ch.M., Guliyeva A.A., Huseynova A.B., Aghayev A.N., Jafarov Z.R. [Recovery of precious metals from Dashkesan mineral tailings by combined methods]. *Azerbaijan chemical journal*, 2016, no.3, pp.121-129.
6. Avfukova L.S., Belova T.P. *Sorbtsionnoe izvlechenie ionov tsvetnykh metallov iz mnogokomponentnykh rastvorov kationitom KU-2-8 i ego zarubezhnyimi analogami* [Sorption of non-ferrous metals ions recovery from multicomponent solutions by KU-2-8 cation exchanger and its foreign analogues]. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya* [Advances in current natural sciences], 2021, no.6, pp.42-48.
7. El-Naggar M.R., El-Kamash A. M., Haneen Abdel Salam Ibrahim. [Sorptive Removal of Cesium and Cobalt Ions in a Fixed bed Column Using Lewatit S100 Cation Exchange Resin]. *Arab Journal of Nuclear Science and Applications*, 2014, vol.47, no.2, pp.77-93.
8. Belova T.P., Ratchina T.I., Ershova L.S. *Sorbtsionnoe izvlechenie nikelya iz produktivnykh rastvorov bakterial'no-khimicheskogo vyshchelachivaya kobal't-medno-nikelevykh rud* [Sorption nickel recovery from productive solutions of bacterial-chemical leaching of cobalt-copper-nickel ores]. *Gornyi informatsionno-analiticheskiy byulleten'* [Mining information and analytical bulletin], 2017, no.S32, pp.303-309.
9. Belova T.P., Ershova L.S. *Sorbtsiya tsvetnykh metallov iz produktivnykh rastvorov BKhV kationitom KU-2-8* [Sorption of non-ferrous metals from productive bacterial-chemical leaching solutions by cation exchanger resin KU-2-8]. *Estestvennye i tekhnicheskie nauki* [Natural and technical sciences], 2018, no.4, (118), pp.98-102.
10. Kumpanenko I.V., Ivanova N.A., Dyubnov M.V., Skryl'nikov A.M., Kovaleva N.Y., Roshchin A.V. [Removal of mercury(II) from aqueous solutions via dynamic column adsorption]. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2019, vol.13, no.3, pp.502-513.