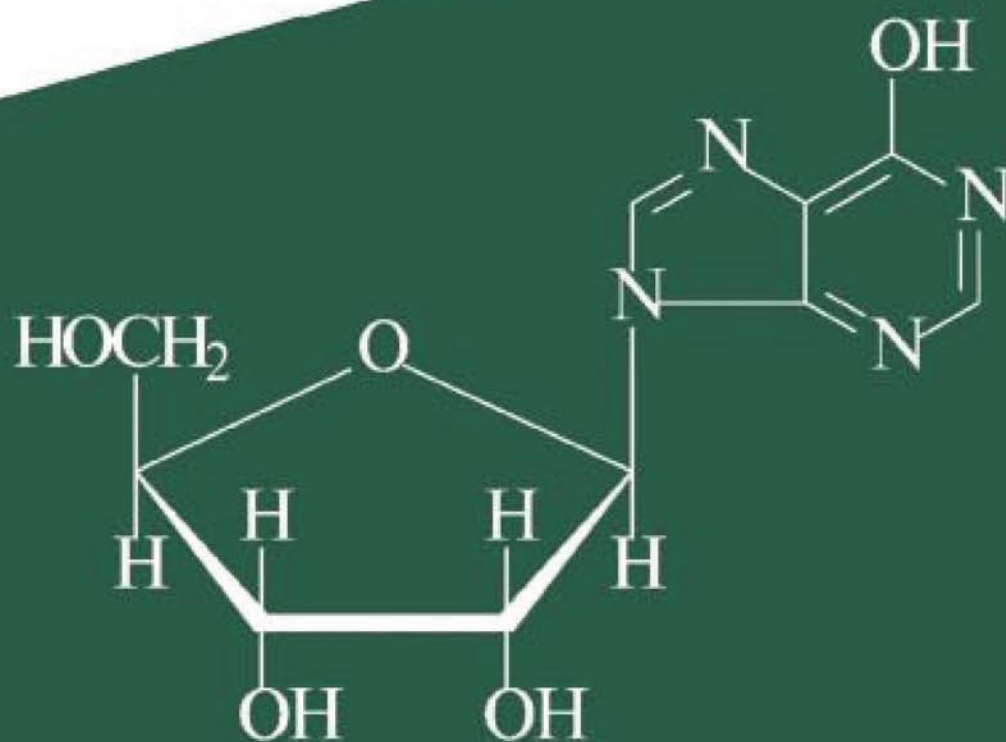


12+



ISSN 0869-8406

БАШКИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ



Том 30 №4 2023

12+ БАШКИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Основан в 1993 г.

Выходит 4 раза в год

УЧРЕДИТЕЛИ:

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

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

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

ИЗДАТЕЛЬ:

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

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

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

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

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

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

РЕДКОЛЛЕГИЯ

НАТАЛИНИ Бенедетто – профессор Университета Перуджа, Италия

ИЛИШ Иштван – руководитель института фармацевтического анализа Университета Сегед, Венгрия

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

РЕДАКЦИЯ

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

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

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

ISSN 0869-8406

Журнал распространяется по подписке.

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

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

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

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

Сайт журнала: **www.bcj.rusoil.net.**

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

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

e-mail: reaktiv2003@mail.ru.

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

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

Подписано в печать 20.12.2023. Дата выхода в свет 26.12.2023.

Формат 60x84 ¹/₈. Усл. печ. л. 16,6. Тираж 500 экз. Заказ №184.

Содержание

Contents

Раздел 1.4.3.

Органическая химия

- Торосян Г. О., Оганесян Н. Р.
Присоединение ацетилацетона к акриламиду по Михаэлю в условиях межфазного катализа
- Канчурина М. М., Талипов Р. Ф., Вакулин И. В.
Количественная оценка эффективности синтезов α -аминокислот
- Чанышева А. Р., Привалов Н. В., Зорин В. В.
Исследование влияния концентрации ацетофенона на его биовосстановление, катализируемое биомассой *Phaseolus vulgaris*
- Поздняков Д. И., Аджирахметова С. Л., Червонная Н. М., Оганесян Э. Т.
Химическая модификация *ex planta* флавоноида флоридзина реакцией оксимирования и оценка его нейропротекторной активности
- Макарова Э. Х., Макаров А. А.
Получение производных лингбиоевой кислоты с применением реакции Zr-катализируемого циклоалюминирования
- Ялашкин Д. А., Ибрагимова Р. М., Зайнашев А. Т., Зорин А. В., Зорина Л. Н.
Синтез рацемических эфиров 3-арил-3-оксизамещенных карбоновых кислот
- Саяхов Р. Р., Медведева Н. И., Яковлева М. П., Выдрин В. А., Нугуманов Т. Р., Назаров И. С., Ишмуратова Н. М.
Хемоселективный синтез нор-О-формильных азотсодержащих производных бетулина
- Баянов Р. Р., Муфтеева Н. Т., Фахреева А. В., Сергеева Н. А., Рагулин В. В., Телин А. Г., Докичев В. А.
Синтез ингибиторов углекислотной коррозии на основе амидов и эфиров жирных кислот таллового масла
- Кадикова Г. Н.
Каталитическая циклодимеризация дизамещенных алкинов с циклогепта-1,3,5-триенами
- 5 Torosyan G. O., Oganessian N. R.
Michael Addition of Acetylacetone to Acrylamide Under the Conditions of Phase Transfer Catalysis
- 9 Kanchurina M. M., Talipov R. F., Vakulin I. V.
Quantification of Efficacy of α -Aminoacids Synthesis
- 13 Chanysheva A. R., Privalov N. V., Zorin V. V.
Investigation of the Effect of Acetophenone Concentration on Its Bioreduction Catalyzed by *Phaseolus Vulgaris* Biomass
- 17 Pozdnyakov D. I., Adzhiakhmetova S. L., Chervonnaya N. M., Oganessian E. T.
Chemical Modification of the Flavonoid Flordizine by *Ex Planta* by Oxymination Reaction and Evaluation of Its Neuroprotective Activity
- 22 Makarova E. Kh., Makarov A. A.
Synthesis of Lingbioic Acid Derivatives Using the Zr-Catalyzed Cycloaluminum Reaction
- 26 Yalashkin D. A., Ibragimova R. M., Zaynashev A. T., Zorin A. V., Zorina L. N.
Synthesis of Racemic Esters of 3-Aryl-3-Oxy-Substituted Carboxylic Acids
- 29 Sayakhov R. R., Medvedeva N. I., Yakovleva M. P., Vydrina V. A., Nugumanov T. R., Nazarov I. S., Ishmuratova N. M.
Chemoselective Synthesis of Nor-O-Formyl Nitrogen-Containing Derivatives of Betulin
- 34 Bayanov R. R., Mufteeva N. T., Fakhreeva A. V., Sergeeva N. A., Ragulin V. V., Telin A. G., Dokichev V. A.
Synthesis of Carbon Dioxide Corrosion Inhibitors Based on Amides and Esters of Tall Oil Fatty Acids
- 40 Kadikova G. N.
Catalytic Cyclocondimerization of Disubstituted Alkynes with Cyclohepta-1,3,5-Trienes

Раздел 1.4.9.

Биоорганическая химия

- Файзуллина Л. Х., Халилова Ю. А., Бадикова А. Д., Рябова А. С., Галимзянова Н. Ф., Валиуллина З. А., Самородов А. В.
Биологическая активность α -диеновых производных цирена
- Колобова С. А., Скорняков А. Н., Петухова Н. И., Алексеева В. Э., Халимова Л. Х., Зорин В. В.
Окисление пирокатехина с помощью биоконкомпозита на основе спорообразующих бактерий и бактериальной целлюлозы
- 43 Faizullina L. Kh., Khalilova Yu. A., Badikova A. D., Ryabova A. S., Galimzyanova N. F., Valiullina Z. A., Samorodov A. V.
Biological Activity of α -Diene Derivatives of Cyrene
- 48 Kolobova S. A., Skorniakov A. N., Petukhova N. I., Alekseeva V. E., Khalimova L. Kh., Zorin V. V.
Catechol Oxidation by the Biocomposite Based on Bacterial Cellulose and Spore-Forming Bacteria

Раздел 1.4.12.

Нефтехимия

- Мамедова Н. М.
Ингибиторы коррозии на основе растительных масел
- 56 Mammadova N. M.
Vegetable Oil Based Corrosion Inhibitors

Содержание

Contents

Раздел 1.4.12.

Нефтехимия

Жирнова Е. Д., Травкина О. С., Кутепов Б. И.
Современные способы получения
цеолитов структурного типа MWW

68 Zhirnova E. D., Travkina O. S., Kutevov B. I.
Modern Strategies for the Synthesis
of Hierarchical MWW Zeolites

Гейдарли Г. З., Джафаров Р. П.,
Расулов Ч. К., Дадасева А. М.
Построение кинетической модели реакции ацилирования
p-(1-метилциклогексил)фенола с уксусной кислотой
в присутствии наноструктурированного $ZnCl_2$

73 Haydarli G. Z., Jafarov R. P.,
Rasulov Ch. K., Dadasheva A. M.
Construction of a Kinetic Model of the Acylation Reaction
of *p*-(1-Methylcyclohexyl)Phenol with Acetic Acid
in the Presence of Nanostructured $ZnCl_2$

Гусаков В. Н., Султанова Р. М., Борисова Ю. Г., Новиков Д. Е. 77
Цифровая методология выбора химических
реагентов для нефтепромышленной химии

Gusakov V. N., Sultanova R. M., Borisova Yu. G., Novikov D. E.
Digital Methodology for the Selection
of Chemical Reagents for Oilfield Chemistry

Бикташева А. Р., Мазитова А. К., Салов А. С.,
Удалова Е. А., Габитов А. А., Шаймарданов М. И.
Эффективность применения ингибиторов коррозии
для повышения долговечности объектов инфраструктуры
нефтепереработки и нефтехимии

82 Biktasheva A. R., Mazitova A. K., Salov A. S.,
Udalova E. A., Gabitov A. A., Shaimardanov M. I.
Effective of Using Corrosion Inhibitors
to Increase the Durability of Oil Refining
and Petrochemical Infrastructure Facilities

Бабаев Н. Р., Садыгов О. А., Алимарданов Х. М.
Синтез и исследование бактерицидных свойств
некоторых тиопроизводных аминотрициклодеканолов
в моторных маслах

88 Babaev N. R., Sadigov O. A., Alimardanov Kh. M.
Synthesis and Study of Bactericidal Properties
of Some Thiopropylcyclodecanols Thioderivatives
in Motor Oils

Раздел 2.6.10.

Технология органических веществ

Чикишева Г. Е., Земченкова Г. К.,
Мрясова Л. М., Гарифуллина Н. А.
Влияние фосфористой кислоты
на фунгицидную активность карбендазима

95 Chikisheva G. E., Zemchenkova G. K.,
Mryasova L. M., Garifullina N. A.
The Effect of Phosphorous Acid
on the Fungicidal Activity of Carbendazim

Раздел 2.6.13.

Процессы и аппараты химических технологий

Зинуров В. Э., Дмитриев А. В.,
Дмитриева О. С., Мугинов А. М.
Влияние конструктивного оформления статического
мультивихревого классификатора на эффективность
фракционирования частиц силикагеля

99 Zinurov V. E., Dmitriev A. V.,
Dmitrieva O. S., Muginov A. M.
The Influence of the Design of a Static
Multi-Vortex Classifier on the Efficiency
Fractionation of Silica Gel Particles

Шулаева Т. В., Лапонов С. В., Шулаев Н. С., Иванов С. П.
Интенсификация экструзионных процессов
ультразвуковыми колебаниями

107 Shulaeva T. V., Laponov S. V., Shulaev N. S., Ivanov S. P.
Intensification of Extrusion Processes
by Ultrasonic Vibrations

Валеев А. Р., Чуракова С. К., Муллабаев К. А.
Анализ конструктивного оформления трубчатых
распределителей с целью повышения равномерности
распределения жидкой фазы

111 Valeev A. R., Churakova S. K., Mullabaev K. A.
Analysis of the Design of Tubular Distributors
in Order to Increase the Uniformity
of Distribution of the Liquid Phase

Раздел 1.4.2

Аналитическая химия

Карабаев С. О., Гайнуллина И. П., Токарев А. В.,
Квятковская А. С., Алашева Д. Р., Омуралиева С. А.
Физико-химическая характеристика бурого угля Кара-Кече,
твердых продуктов его пиролиза и термообработки в
атмосфере кислорода воздуха при 630 °C

117 Karabaev S. O., Gainullina I. P., Tokarev A. V.,
Kvyatkovskaya A. S., Alasheva D. R., Omuralieva S. A.
Physical and Chemical Characteristics of Kara-Kече
Coal, Solid Products of Its Pyrolysis and Thermal Treatment
in Air Oxygen Atmosphere at 630 °C

Раздел 1.4.1.

Неорганическая химия

Павлова И. Н., Котова А. О., Хафизова С. Р., Талипова Р. Р. 125
Синтез и адсорбционные свойства
смешанных CaLi-ФОРМ цеолита типа LSX

Pavlova I. N., Kotova A. O., Khafizova S. R., Talipova R. R.
Synthesis and Adsorption Properties
of Mixed Cali-Forms of LSX Type Zeolite

Имя в науке

К 100-летию профессора Андрея Александровича Гуреева 129

To the 100th Anniversary of the Professor Andrey Alexandrovich Gureev

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

ПРИСОЕДИНЕНИЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНА К АКРИЛАМИДУ ПО МИХАЭЛЮ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Национальный политехнический университет Армении, кафедра общей химии и химических технологий
0009, г. Ереван, ул. Теряна, 105; e-mail: gagiktorosyan@seua.am

G. O. Torosyan, N. R. Oganessian

MICHAEL ADDITION OF ACETYLACETONE TO ACRYLAMIDE UNDER THE CONDITIONS OF PHASE TRANSFER CATALYSIS

National Polytechnic University of Armenia
105, Teryana Str., 0009, Yerevan, Armenia; e-mail: gagiktorosyan@seua.am

Исследовано присоединение по Михаэлю ацетилацетона к акриламиду в водно-щелочной среде в условиях межфазного катализа. Изучено влияние на скорость реакции ряда четвертичных аммониевых солей с различной длиной кватернизирующего радикала. Установлено, что увеличение длины кватернизирующего радикала ускоряет реакцию присоединения ацетилацетона к акриламиду. Показано влияние анионо-активного и неионогенного поверхностно-активных веществ на скорость реакции присоединения. При исследовании реакции присоединения по Михаэлю ацетилацетона к акриламиду обнаружен новый пример обращенного межфазного катализа. Предполагается дальнейшее изучение полученного полифункционального соединения в качестве комплексообразователя, что позволит их использование для извлечения из растворов ионов тяжелых металлов.

Ключевые слова: акриламид; анионоактивный эмульгатор Е-30; ацетилацетон; кобальт; комплексообразующие свойства; СН-кислота; межфазный катализ; неионогенный эмульгатор ОС-20; поверхностно-активные вещества; присоединение по Михаэлю; четвертичные аммониевые соли.

The addition of acetylacetone according to Michael to acrylamide in an aqueous alkaline medium under conditions of interfacial catalysis was studied. The effect on the reaction rate of a number of quaternary ammonium salts with different lengths of the quaternizing radical has been studied. It has been established that an increase in the length of the quaternizing radical accelerates the addition of acetylacetone to acrylamide. The effect of anionic and nonionic surfactants on the addition reaction rate is shown. When studying the Michael addition reaction of acetylacetone to acrylamide, a new example of reversed phase transfer catalysis was discovered. Further study of the obtained polyfunctional compounds as complexing agents is expected, which will allow their use for the extraction of heavy metal ions from solutions.

Key words: accession according to Michael; acetylacetone; CH-acid; acrylamide; anionic emulsifier E-30; cobalt surfactants; complexing properties quaternary ammonium salts; interfacial catalysis; nonionic emulsifier OS-20.

Акриламид, являющийся к многотоннажным продуктом органического синтеза, находит применение, в основном, в качестве мономера для получения одного из наиболее распространенных разновидностей полимерных продуктов – полиакриламидов, находящихся широкое применение практически во всех областях человеческой деятельности.

Реакции же двойной связи акриламида рассматривались, большей частью, с позиции эколо-

гической безопасности, что связано с возрастающей распространенностью акриламида в окружающей среде и, как следствие, возрастающей опасностью проникновения его в организм человека. Эти реакции исследовались обычно с целью моделирования *in vitro* процессов взаимодействия акриламида с биогенными субстанциями живого организма.

Однако высокая реакционная способность двойной связи акриламида, в сочетании с широкой доступностью, делает его весьма перспективным продуктом с точки зрения расширения ассорти-

Дата поступления 24.06.23

тимента исходных веществ для органического синтеза, не ограниченного в своих задачах синтезом мономеров для полимеризации.

В связи с этим исследование процессов получения производных акриламида, в частности, замещенных карбамоилпропанов, а также поиск областей применения вновь синтезированных соединений, является актуальной задачей.

Целью настоящей работы является продолжение разработок по методу синтеза полифункциональных молекулярных структур на основе реакции акриламида с органическими СН-кислотами.

Материалы и методы исследования

ИК-спектры получены на спектрофотометре «Nicolet AVATAR 330 FT-IR» производства Thermo Electron Corporation (США) в тонком слое.

Спектры ПМР сняты на приборе «Varian Mercury-300»; растворитель – дейтерированный хлороформ (CDCl_3).

Хроматографические определения концентраций реагентов в реакционной смеси выполнены на газо-жидкостном хроматографе «ЛХМ-80», мод. 6 с использованием наполненных колонок и пламенно-ионизационного детектора.

Оптическая плотность спиртово-эфирных вытяжек при определении ионов кобальта определялась на спектроколориметре «Specol-2» с вставкой для микрокувет (0.2 мл/см); монохроматор – дифракционный, ширина щели – постоянная, 11 нм.

Чистота полученных веществ контролировалась методом ТСХ на пластинах «Silufol UV-254», подвижная фаза – бензол : этанол = 2 : 1 (по объему); проявление хроматограммы парами иода.

Элементный анализ: С и Н – полумикрометодом Прегля, N – по Дюма.

Присоединение ацетилацетона к акриламиду

В реакционной колбе смешивали 12.5 мл (0.075 моль) насыщенного водного раствора поташа и 7.7 мл (0.075 моль) ацетилацетона, добавляли ~0.2 г гидрохинона, 1.6 г (0.005 моль) триметилацетиламмонийхлорида и раствор 5.33 г (0.075 моль) акриламида в 35 мл воды, после чего перемешивали 4 ч при 30 °С.

Реакционную смесь нейтрализовали концентрированной соляной кислотой, трижды экстрагировали порциями по 30 мл бензола, после чего отгоняли растворитель.

Получили 6.15 г 1,1-диацетил-3-карбамоилпропана (0.036 моль); выход 48% от теоретического. Вычислено (% мас.): С – 56.13, Н – 7.65, N – 8.18, O – 28.04 ($\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_3$). Найдено (% мас.): С – 55.98, Н – 7.49, N – 8.29. $R_f = 0,62$.

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3420, 3300 $\{\nu_{\text{ас}}, \nu_{\text{с}} (\text{NH}_2)\}$, 2960, 2870 $\{\nu (\text{CH}_3)\}$, 2895 $\{\nu (\text{CH})\}$, 1740 $\{\nu (\text{CO}) \text{ C}=\text{C}(\text{O})-\text{C}\}$, 1680 $\{\nu (\text{CO})-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2\}$, 1640 $\{\delta (\text{NH})\}$, 1470, 1395 $\{\delta (\text{CH}_3)\}$, 725 $\{\delta (\text{CH}_2)\}$. Спектр ЯМР, ^1H , (CDCl_3), δ , м.д.: 2.08 s (6H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 2.18-2.38 m (4H, $-\text{CHCH}_2\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$), 3.1 (1H, $\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})$, J 6,2 Гц), 7.02 s (2 H, NH_2).

Образование комплекса 1,1-диацетил-3-карбамоилпропана с кобальтом

В делительную воронку помещали раствор, содержащий в 10 мл 0.001 г-ион кобальта (0.001 моль $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), и 5 мл 1 М раствора KNO_3 . Добавляли 10 мл 0.01 М раствора 1,1-диацетил-3-карбамоилпропана и перемешивали встряхиванием в течение 30 мин, после чего дали отстояться и разделяли слои. К водному слою добавляли 2 мл 1 М раствора роданита аммония, перемешивали и экстрагировали 3 × 1 мл смесью амилового спирта и диэтилового эфира (3 : 1 по объему).

Органический слой отделяли, заполняли им кювету спектроколориметра и фотометрировали² при $\lambda = 620$ нм относительно воды. Концентрацию определяли по калибровочному графику. Линейность графика сохраняется в интервале концентраций 5–50 мкг/мл. Концентрацию исходного раствора соли кобальта определяли после разбавления, для чего пипеткой перенесли 1 мл раствора в мерную колбу (100 мл), довели до метки подкисленной до pH = 1 водой и перемешивали.

Отбирали пипеткой 10 мл полученного раствора, далее произвели анализ так же, как анализ водного слоя после экстракции.

Результаты и их обсуждение

Пентан-2,4-дион (ацетилацетон) взаимодействует с акриламидом, образуя 1,1-диацетил-3-карбамоилпропан (схема 1).

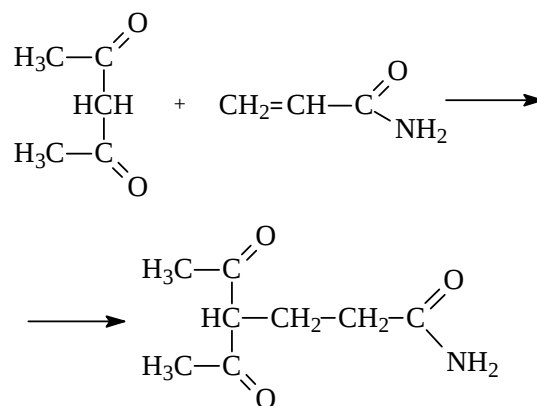


Схема 1

Исследовано влияние на скорость реакции ряда четвертичных аммониевых солей (ЧАС) с различной длиной кватернизирующего радикала (табл. 1).

Взаимодействие акриламида с ацетилацетоном при 30 °С

№ п/п	Катализатор	X ₀ моль/л	Константа скорости, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	$\tau_{0.95}$, ч	Выход, %
1	Без катализатора	1.5	0.168	75.39	1.75**
2	Тетраметиламмоний хлорид	1.5	0.842	15.04	28**
3	Триметилгексиламмоний хлорид	1.5	1.285	9.85	40*
4	Триметилбензиламмоний хлорид	1.5	1.345	9.42	45*
5	Триэтилбензиламмоний хлорид	1.5	2.435	5.20	48
6	Триметилцетиламмоний хлорид	1.5	3.226	3.92	60

* – через 5 ч от начала реакции;

** – на другой день; продолжительность реакции приближительна

Ранее было определено ¹, что скорость реакции в рассматриваемой системе определяется не столько легкостью диссоциации СН-кислоты, сколько сольватацией образующихся карбанионов или их комплексов с катализатором в водной фазе, где и происходит реакция.

Для характеристики реакционной активности ацетилацетона было предложено ¹ использовать параметры Алфрея и Прайса Q и e , ранее использовавшиеся для сравнения активностей мономеров в реакциях полимеризации ². Параметр Q учитывает резонансные и стерические эффекты, а параметр e служит мерой полярности связи С–Н (чем меньше величина Q и больше величина e , тем активнее реагирует мономер с нуклеофилом).

Поскольку присоединение по Михаэлю – это 1,4-присоединение, активность α,β -непредельного соединения в этой реакции может быть также охарактеризована величиной суммарного заряда на β -углеродном атоме ($q_{\beta C}$) и отрицательного заряда на карбонильном кислороде (q_R) – чем больше эти заряды, тем легче происходит нуклеофильная атака в β -положение.

В табл. 2 приведены результаты квантовохимических расчетов молекулы акриламида по полумпирическому методу РМ-3, там же приведены значения параметров Алфрея и Прайса.

Таблица 2
Значения параметров Алфрея и Прайса и зарядов на β -углеродном атоме и кислороде карбонильной группы

Мономер	Q	E	$q_{\beta C}$	q_R
Акриламид	1.18	1.3	0.059	- 0.017

Результаты экспериментов показывают, что скорость михаэлевского присоединения к акриламиду зависит от природы используемого катализатора.

Исходя из наибольшей длины цепи кватернизирующего радикала, наивысшая каталитическая активность, проявляемая триметилцетиламмоний хлоридом, закономерна, как и наименьшая, проявляемая тетраметиламмоний хлоридом (табл. 1). Из табл. 1 также следует, что активности

хлоридов триметилгексиламмония (3) и триметилбензиламмония (4) весьма близки, несмотря на несколько большую длину гексильного радикала, по сравнению с бензильным. Обладая несколько меньшей каталитической активностью, чем у триметилцетиламмоний хлорида (6), триэтилбензиламмоний хлорид (ТЭБАХ) (4), тем не менее, является перспективным катализатором из-за своей доступности, что может иметь решающее значение в случае организации промышленного производства.

Взаимодействие акриламида с ацетилацетоном в отсутствие катализатора происходило весьма медленно, причем, начиная с ~600 об/мин, скорость реакции переставала зависеть от скорости перемешивания (в использованной для синтезов установке).

По-видимому, это объясняется тем, что при перемешивании водной и органической фаз в отсутствие ПАВ – диспергаторов и стабилизаторов эмульсии образуется «грубая эмульсия», где органическая фаза диспергирована в виде микрокапель сравнительно крупного размера. При этом поверхность раздела фаз сравнительно невелика и, соответственно, невелики и возможности для диффузии реагентов через межфазную границу. Следовательно, любое воздействие, приводящее к повышению степени дисперсности эмульсии, должно приводить к повышению скорости взаимодействия реагентов.

Для оценки влияния степени дисперсности на скорость реакции, была поставлена серия экспериментов, в которых катионактивные ЧАС были заменены на анионактивный эмульгатор Е-30 (натрийалкилсульфонаты со средней длиной алкильной цепи C_{15}) или неионогенный эмульгатор ОС-20 (моноалкиловые эфиры полиэтиленгликоля $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_mH$, где $n = 14-18$, $m \sim 20$). Эти ПАВ известны как весьма энергичные диспергаторы и стабилизаторы эмульсий типа «масло в воде». Критические концентрации мицеллообразования (ККМ) этих ПАВ ² составляют, соответственно, ~2 г/л и 0.2 г/л.

ПАВ использовали в концентрациях, в 1.5 раза превышающих их ККМ. Оказалось, что кон-

станта скорости присоединения ацетилацетона к акриламиду в присутствии Е-30 составляет 0.380, при ОС-20 – 0.405, а в отсутствие диспергаторов – 0.168 л·моль⁻¹·ч⁻¹. Скорость реакции несколько увеличилась, но в гораздо меньшей степени, чем при использовании в качестве катализаторов четвертичных аммониевых солей.

Согласно полученным результатам, можно предположить, что ускорение реакции обусловлено только увеличением межфазной поверхности, т.к., в рамках общепринятого механизма межфазного катализа, каталитической активностью анионные и неионогенные ПАВ не обладают.

Увеличение межфазной поверхности за счет возрастания степени дисперсности эмульгированной органической фазы, разумеется, имеет место и при применении ЧАС, обладающих более высокой растворимостью в воде (ККМ использованных ЧАС лежат в пределах $2 \cdot 10^{-2}$ – $6 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

Увеличение скорости взаимодействия ацетилацетона с акриламидом, видимо, частично обусловлено и этой причиной, однако основной вклад в ускорение реакции вносит явление межфазного переноса карбаниона СН-кислоты катионом катализатора.

Если в стеклянном цилиндре быстро смешать водный раствор поташа, акриламид, катализатор (ЧАС) и ацетилацетон, и дать системе расслоиться, то через 10–20 мин появляется постепенно усиливающаяся окраска водного слоя, обусловленная образованием окрашенного в красный цвет 1,1-диацетил-3-карбамоилпропана. Интенсивность окраски быстро возрастает и, начиная с некоторого времени (около 40–50 мин), окраска начинает распространяться вверх от поверхности раздела фаз; через 1–2 ч окрашивается весь объем органической фазы.

Аналогичные явления наблюдаются и в отсутствие ЧАС, однако с гораздо меньшей скоростью. Так, заметное окрашивание органического слоя наблюдается лишь через 3.5–4.5 ч.

Поскольку в обоих случаях поверхность раздела фаз неизменна (равна сечению реакционного сосуда), такое различие в скоростях взаимодействия реагентов может быть объяснено только наличием в первом случае ЧАС, играющего роль катализатора межфазного переноса.

Кроме того, по нашему мнению, описанный характер изменений в реакционной среде свидетельствует о том, что образование продукта присоединения ацетоуксусного эфира к акриламиду происходит в водной фазе, что связано с хорошей растворимостью акриламида в воде. В согласии с классическим механизмом Старкса³, примененным к случаю алкилирования водорастворимого реагента, можно предположить, что липофильный кватернизированный катион аммония вытесняет подвижный протон нуклеофила (в данном случае ацетилацетона), образуя ионную пару Q^+Nu^- с возникающим при этом карбанионом. Образовавшаяся солеподобная ионная пара диффундирует в водную фазу, где карбанион нуклеофила атакует молекулу акриламида по двойной связи. Одновременно протон также мигрирует в водную фазу, связываясь со щелочью с образованием недиссоциированной молекулы воды.

Образующийся продукт присоединения, плохо растворимый в воде, мигрирует в органическую фазу, образуя вначале раствор в непрореагировавшем эфире, затем, после того, как почти весь эфир расходуется, сам образуя органический слой.

Таким образом, роль катализатора в рассматриваемом процессе заключается в переносе реагента из органической фазы в водную, где и происходит реакция, т.е., по терминологии, предложенной Макоши, в процессе осуществляется обратный межфазный катализ.

На примере извлечения катиона кобальта установлена возможность использования полученного полифункционального соединения в качестве комплексобразователя ионов металла.

Литература

1. Симонян Г.С., Бейлерян Н.М. Параметры Альфрей-Прайса как критерии реакционной способности α,β -ненасыщенных соединений в реакции со вторичными аминами // Химический журнал Армении. – 2001. – Т.54, №3-4. – С.130-131.
2. Alfrey T., Price C. Relative reactivities in vinyl copolymerization // J. Polymer Sci. – 1947. – V.2. – P.101.
3. Бабаян А.Т., Торосян Г.О. Этапы развития метода межфазного катализа // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1986. – Т.31, №2. – С.129-133.

References

1. Simonyan G.S., Beyleryan N.M. *Parametry Al'fрей-Praysa kak kriterii reaksionnoy sposobnosti α,β -nenasyshchennykh soyedineniy v reaktsii so vtorichnymi aminami* [Alfrey-Price parameters as criteria for the reactivity of α,β -unsaturated compounds in reactions with secondary amines]. *Khimicheskiy zhurnal Armenii* [Chemical Journal of Armenia], 2001, vol.54, no.3-4, pp.130-131.
2. Alfrey T., Price C. [Relative reactivities in vinyl copolymerization]. *J. Polymer Sci.*, 1947, vol.2, pp.101.
3. Babayan A.T., Torosyan G.H. *Etapy razvitiya metoda mezhfaznogo kataliza* [Stages of development of the phase transfer catalysis method]. *Zhurnal Vsesoyuznogo khimicheskogo obshchestva im. D.I. Mendeleeva* [Journal of the All-Union Chemical Society named D.I. Mendeleev], 1986, vol.31, no.2, pp.129-133.

М. М. Канчурина (к.х.н., доц.), Р. Ф. Талипов (д.х.н., проф.), И. В. Вакулин (д.х.н., проф.)

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ СИНТЕЗОВ α -АМИНОКИСЛОТ

Уфимский университет науки и технологий,
кафедра органической и биоорганической химии
450074 г. Уфа ул. З. Валиди, 32; e-mail: iskakovamm@mail.ru

M. M. Kanchurina, R. F. Talipov, I. V. Vakulin

QUANTIFICATION OF EFFICACY OF α -AMINOACIDS SYNTHESIS

Ufa University of Science and Technology
32, Zaki Validi Str., 450074 Ufa, Russia; e-mail: iskakovamm@mail.ru

Для расширения круга тестируемых объектов методом количественного определения эффективности органических превращений оценены эффективности синтезов фенилглицина, аланина, валина и фенилаланина в зависимости от изменения структурной сложности исходных соединений и конечных продуктов, условий и результатов проведения реакций. Тестовый вариант метода доступен по адресу <http://chemrcc.bashedu.ru/>. В целом результаты оценки экспертов и расчетная оценка (по формуле EOS 2) приводят к близким результатам, следовательно, наш подход и разработанную формулу можно использовать при оценке эффективности синтезов α -аминокислот и их производных.

Ключевые слова: аланин; валин; количественная оценка; оценка эффективности; расчетная оценка; синтезы аминокислот; структурная сложность; фенилаланин; фенилглицин; экспертная оценка.

Такая важная область органического синтеза, как тонкий органический синтез (ТОС) включает в себя огромное число органических соединений: лекарственных препаратов, красителей, химических добавок, пестицидов, поверхностно-активных веществ, синтетических ферментов и т. д. Безусловно, получение каждого продукта ТОС является сложным многостадийным процессом. Однако, благодаря успешному развитию органического синтеза и работе органиков-синтетиков, почти для каждого продукта ТОС существует несколько способов синтеза. Но отсутствие методов количественной оценки эффективности органических превращений не позволяет сравнивать синтезы одного и того вещества между собой. Поэтому разработка удовлетворительного метода количественной оценки схем органического синтеза,

To expand the range of tested objects by quantitative determination of the efficiency of organic transformations, the effectiveness of the synthesis of phenylglycine, alanine, valine and phenylalanine was evaluated depending on the change in the structural complexity of the starting compounds and final products, the conditions and results of the reactions. A test version of the method is available at <http://chemrcc.bashedu.ru/>. In general, the results of the expert assessment and the calculated assessment (according to the EOS 2 formula) lead to similar results, therefore, our approach and the developed formula can be used to assess the effectiveness of the syntheses of α -amino acids and their derivatives.

Key words: alanine; amino acid syntheses, estimated estimate; evaluation of effectiveness; expert assessment; phenylalanine; phenylglycine; quantification; structural complexity; valine.

позволяющего объективно сравнивать различные схемы синтеза одного и того же соединения между собой, является актуальной задачей. Для решения данной задачи разработан метод количественной оценки эффективности органических синтезов, тестовый вариант которого доступен по адресу <http://chemrcc.bashedu.ru/>¹⁻³. Ранее данный метод был апробирован на синтезах низкомолекулярных биорегуляторов – простагландина PGF_{2 α} ⁴, парацетамола, 9-оксо-2Е-деценной кислоты, (–)-ментола⁵. Однако на наш взгляд, основываясь на оценке эффективности синтезов лишь ограниченного количества соединений, нельзя судить о корректности данного метода.

Поэтому с целью увеличения количества тестируемых объектов мы оценили методом количественной оценки эффективности синтезы различных α -аминокислот, так как α -аминокислоты яв-

Дата поступления 28.03.23

ляются структурной единицей белков, которые, в свою очередь, составляют основу организма всего живого.

Материалы и методы исследования

Основываясь на формуле EOS 2:

$$E = e^{-\frac{Str_r}{Str_p}} \cdot e^{-0.01 \frac{\Delta t}{25}} \cdot e^{-0.01 \frac{\Delta P}{101325}} \cdot e^{(OP-1)} \cdot e^{0.1(Y-1)} \cdot e^{-0.01 \frac{|\tau'N-\tau|}{\tau}},$$

где OP – оптическая чистота конечного продукта схемы превращений;

Y – общий выход конечного соединения;

Str_r – структурная сложность исходного соединения;

Str_p – структурная сложность конечного продукта;

Δt – диапазон температуры от минимальной до максимальной температуры, °C;

ΔP – диапазон давления от минимального до максимального давления, Па;

τ – общее время всех стадий синтеза, ч;

τ' – стандартное время протекания одной стадии многостадийного синтеза (по умолчанию 1 ч);

N – количество стадий синтеза,

мы оценили эффективность синтезов E фенилглицина из фенилуксусной кислоты (схема 1), бензонитрила (схема 2); аланина из ацетальдегида (схема 3), ацетонитрила (схема 4).

Результаты и обсуждение

В табл. 1 и 2 приведены значения параметров для каждой стадии синтеза фенилглицина из фенилуксусной кислоты по схеме 1 и бензонитрила по схеме 2.

Таблица 1

Значения параметров для каждой стадии синтеза фенилглицина по схеме 1⁶

Номер стадии	t , °C	P , атм	τ , ч	OP , доли ед.	Y , %
1	-15	1	0.5	-	32.8
2	-15	1	1.5	0	

Таблица 2

Значения параметров для каждой стадии синтеза фенилглицина по схеме 2^{7,8}

Номер стадии	t , °C	P , атм	τ , ч	OP , доли ед.	Y , %
1	25	1	1	-	75
2	50	1	16	-	
3	25	1	4	-	88
4	65	1	3	-	91
5	100	1	5	1	98

Аналогичным образом в табл. 3, 4 приведены значения параметров для каждой стадии синтеза аланина по схемам 3, 4.

Таблица 3

Значения параметров для каждой стадии синтеза аланина по схеме 3^{8,9}

Номер стадии	t , °C	P , атм	τ , ч	OP , доли ед.	Y , %
1	115	145.2	0.17	-	68
2	100	1	5	1	98

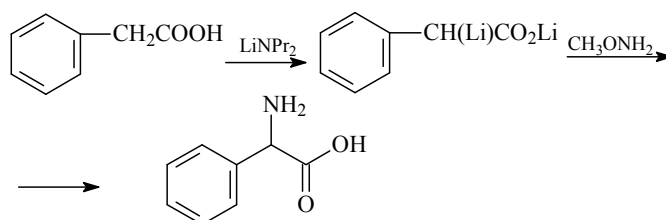


Схема 1. Синтез фенилглицина из фенилуксусной кислоты⁶

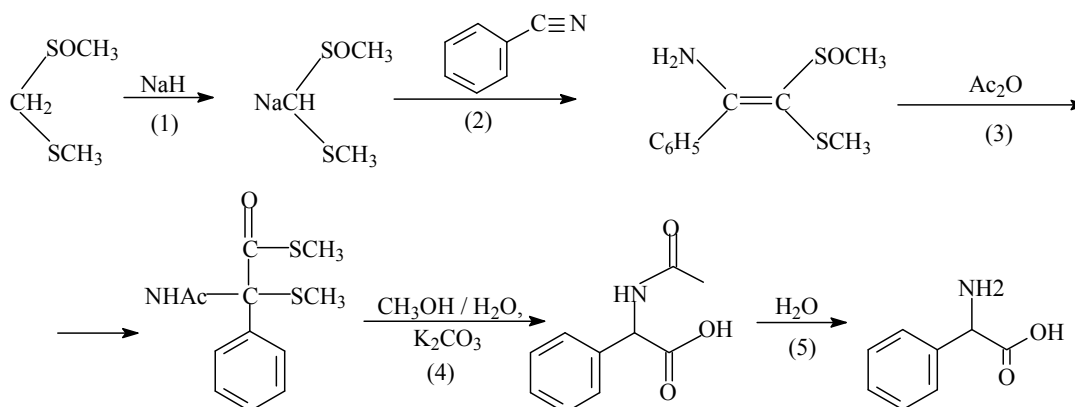


Схема 2. Синтез фенилглицина из бензонитрила^{7,8}

Таблица 4
Значения параметров для каждой
стадии синтеза аланина по схеме 4 ^{7,8}

Номер стадии	<i>t</i> , °C	<i>P</i> , атм	<i>τ</i> , ч	<i>OP</i> , доли ед.	<i>Y</i> , %
1	25	1	1	-	76
2	50	1	16	-	
3	25	1	4	-	87
4	65	1	13	-	85
5	25	1	5.5	-	
6	100	1	5	1	98

Синтезы валина из изовалериановой кислоты (схема 5 ⁶), 2-метилпропаналь (схема 6 ^{8,9}), изобутилонитрила (схема 7 ^{7,8}) и фенилаланина из 3-фенилгидантоина (схема 8 ¹⁰), фенилэтаналь (схема 9 ^{8,9}) проанализированы аналогичным образом для расчета *E* – эффективности их синтезов.

Далее по формуле EOS 2 вычислены значения эффективности синтезов *E* всех вышеописанных α-аминокислот (табл. 5).

Синтезы фенилглицина на основе бензонитрила, аланина на основе ацетальдегида, валина на основе 2-метилпропаналь и фенилаланина на основе 3-фенилгидантоина имеют наибольшую эффективность, так как в этих синтезах

наибольшая разница в изменениях структурной сложности между исходным веществом и продуктом реакции, условия проведения реакций максимально приближены к нормальным условиям, оптическая чистота аминокислот равна единице и средний выход синтезов аминокислот имеет наибольшее значение.

Таблица 5
Результаты расчетов эффективности
синтезов *E* α-аминокислот

Схемы синтезов аминокислот на основе		<i>E</i> по формуле EOS 2
Фенилглицин		
Схема 1	Фенилуксусная кислота	0.1396
Схема 2	Бензонитрил	0.4233
Аланин		
Схема 3	Ацетальдегид	0.7791
Схема 4	Ацетонитрил	0.6212
Валин		
Схема 5	Изовалериановая кислота	0.1623
Схема 6	2-Метилпропаналь	0.6551
Схема 7	Изобутилонитрил	0.5357
Фенилаланин		
Схема 8	3-Фенилгидантоин	0.2473
Схема 9	Фенилэтаналь	0.4754

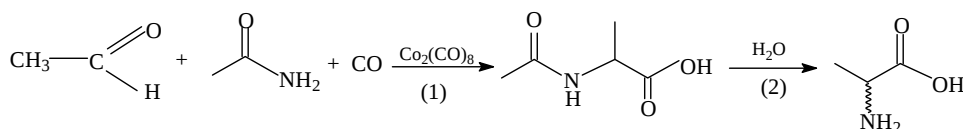


Схема 3. Синтез аланина из ацетальдегида ^{8,9}

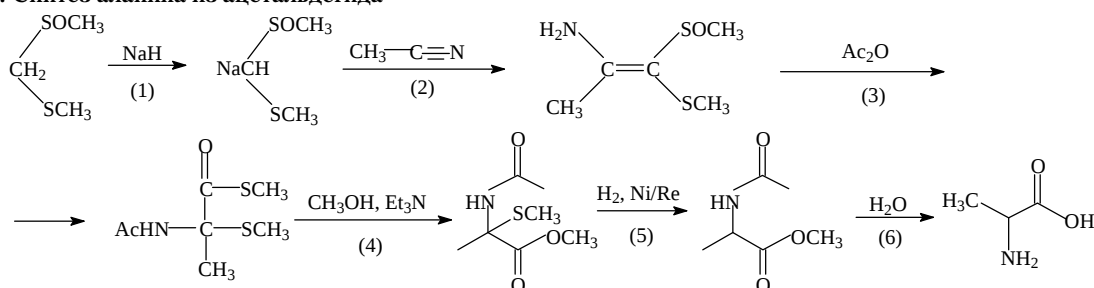


Схема 4. Синтез аланина из ацетонитрила ^{7,8}

Таблица 6
Результаты экспертной оценки эффективности схем синтезов α-аминокислот

Эксперты	Фенилглицин		Аланин		Валин			Фенилаланин	
	Схема 1	Схема 2	Схема 3	Схема 4	Схема 5	Схема 6	Схема 7	Схема 8	Схема 9
Чибириев А.М	2	1	2	1	2	3	1	1	2
Бурилов В.А.	2	1	2	1	2	3	1	1	2
Боярский В.П.	2	1	1	2	3	1	2	2	1
Файзуллина Л.Х	2	1	2	1	2	3	1	1	2
Итог:	8	4	7	5	9	10	5	5	7

Таблица 7
Результаты расчетов и экспертной оценки синтезов α-аминокислот

Результаты	Фенилглицин	Аланин	Валин	Фенилаланин
Расчетный метод	2>1	3>4	6>7>5	9>8
Метод экспертной оценки	1>2	3>4	6>5>7	9>8

Дальнейшее тестирование формулы (EOS 2) проводилось методом экспертной оценки. Эксперты ранжировали различные синтезы одной и той же α -аминокислоты в порядке уменьшения их эффективности, опираясь на свой профессиональный опыт (табл. 6).

Результаты экспертной оценки и расчетного метода приводят к близким результатам (табл. 7), что позволяет сделать вывод, что данный метод может быть использован при оценке эффективности синтезов α -аминокислот и их производных.

Предлагаемый нами подход открыт для дальнейшего развития, а программный продукт предполагает возможность включения в него и других формул, отличных от предлагаемого нами.

Авторы выражают благодарность профессору Боярскому В.П. (Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург) и доцентам Чибиряеву А.М. (Новосибирский государственный университет, Новосибирск), Бурилову В.А. (Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань), Файзуллиной Л.Х. (УФИХ РАН, Уфа) за экспертную оценку в рамках данной работы.

Литература

1. Bertz S.H. A mathematical model of molecular complexity, in: Chemical Applications of Topology and Graph Theor.– Elsevier, 1983.– Pp.206-221.
2. Расулов А.З., Вакулин И.В., Талипов Р.Ф., Ишмуратов Г.Ю. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2014618352 «Калькулятор сложности химической реакции» // Оpubл. 15.08.2014.
3. Вакулин И. В., Талипов Р. Ф., Ишмуратов Г. Ю. Об оценке сложности химических превращений // Вестник Башкирского университета.– 2013.– Т.18, №3.– С.679-681.
4. Талипов Р. Ф., Вакулин И. В., Саяхов Р. Р., Канчурина М. М., Ишмуратов Г. Ю. Количественная оценка эффективности схем синтеза простагландина DL-PGF_{2 α} // Химия в интересах устойчивого развития.– 2018.– Т.26, №2.– С.211-216.
5. Югова А. А., Канчурина М. М., Талипов Р. Ф., Вакулин И. В., Ширязданов Р. Р. Количественная оценка эффективности синтезов биологически активных соединений // Баш. хим. ж.– 2018.– Т.25, №1.– С.13-16.
6. Yamada S., Oguri T., Shioiri T. α -Amination of carboxylic acids: a new synthesis of α -amino-acids // J.C.S. Chem. Comm.– 1972.– №10.– P.623.
7. Ogura K., Tsuchihashi G. New synthesis of α -amino acids from nitriles // J. Am. Chem. Soc.– 1974.– V.96, №6.– Pp.1960-1962.
8. Overby L.R., Ingersoll A.W. The resolution of amino acids. I. Phenylalanine and valine // J. Am. Chem. Soc.– 1951.– V.73.– Pp.3363-3366.
9. Wakamatsu H., Uda J., Yamakami N. Synthesis of N-acyl amino-acids by a carbonylation reaction // Chemistry Journal of The Chemical Society D: Chemical Communications.– 1971.– P.1540.
10. Finkbeiner H. Chelation as a driving force in organic reactions. A generic synthesis of amino acids by the carboxylation and alkylation of 3-phenylhydantoin // J. Am. Chem. Soc.– 1964.– V.86, №5.– Pp.961-962.

References

1. Bertz S.H. [A mathematical model of molecular complexity, in: Chemical Applications of Topology and Graph Theor]. Elsevier, 1983, pp.206-221.
2. Rasulov A.Z., Vakulin I.V., Talipov R.F., Ishmuratov G.Yu. *Svidetel'stvo o gosudarstvennoy registratsii programmy dlya EVM №2014618352 «Kal'kulyator slozhnosti khimicheskoy reaksii» ot 15.08.2014* [Certificate of state registration of the computer program No.2014618352 «Calculator of the complexity of a chemical reaction» dated 08.15.2014].
3. Vakulin I.V., Talipov R.F., Ishmuratov G. Yu. *Ob otsenke slozhnosti khimicheskikh prevrashcheniy* [On the assessment of the complexity of chemical transformations]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of Bashkir University], 2013. vol.18, no.3, pp.679-681.
4. Talipov R.F., Vakulin I.V., Sayakhov R.R., Kanchurina M.M., Ishmuratov G.Yu. *Kolichestvennaya otsenka effektivnosti skhem sinteza prostaglandina DL-PGF_{2 α}* [Quantitative assessment of the effectiveness of prostaglandin synthesis schemes DL-PGF_{2 α}]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya* [Chemistry for sustainable development], 2018, vol.26, no.2, pp.211-216.
5. Yugova A.A., Kanchurina M.M., Talipov R.F., Vakulin I.V., Shiryazdanov R.R. *Kolichestvennaya otsenka effektivnosti sintezov biologicheskii aktivnykh soyedineniy* [Quantitative assessment of the efficiency of syntheses of biologically active compounds]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2018, vol.25, no.1, pp.13-16.
6. Yamada S., Oguri T., Shioiri T. [α -Amination of carboxylic acids: a new synthesis of α -amino-acids]. *J.C.S. Chem. Comm.*, 1972, no.10, p.623.
7. Ogura K., Tsuchihashi G. [New synthesis of α -amino acids from nitriles]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, vol.96, no.6, pp.1960-1962.
8. Overby L.R., Ingersoll A.W. [The resolution of amino acids. I. Phenylalanine and valine]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, vol.73, pp.3363-3366.
9. Wakamatsu H., Uda J., Yamakami N. [Synthesis of N-acyl amino-acids by a carbonylation reaction // Chemistry Journal of The Chemical Society D]. *Chemical Communications*, 1971, p.1540.
10. Finkbeiner H. [Chelation as a driving force in organic reactions. A generic synthesis of amino acids by the carboxylation and alkylation of 3-phenylhydantoin]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, vol.86, no.5, pp.961-962.

А. Р. Чанышева (к.х.н., доц.), Н. В. Привалов (асп.),
В. В. Зорин (чл. корр. АН РБ, д.х.н., проф., зав. каф.)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ АЦЕТОФЕНОНА НА ЕГО БИОВОССТАНОВЛЕНИЕ, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ БИОМАССОЙ *PHASEOLUS VULGARIS*

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, N. V. Privalov, V. V. Zorin

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF ACETOPHENONE CONCENTRATION ON ITS BIOREDUCTION CATALYZED BY *PHASEOLUS VULGARIS* BIOMASS

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

Исследовано влияние концентрации ацетофенона (от 0.25 до 5.5 г/л) на выход (*R*)-(+)-1-фенилэтанола, образующегося в ходе его восстановления биомассой *P. vulgaris*. Установлено, что увеличение начальной концентрации ацетофенона с 0.25 до 1.25 г/л приводит к увеличению выхода (росту концентрации) (*R*)-(+)-1-фенилэтанола до 0.52 г/л, при этом его оптическая чистота составляет 70–75 % *ee*. При увеличении концентрации субстрата от 1.5 г/л до 2.75 г/л, концентрация образующегося спирта достигает максимальной величины и составляет 0.55–0.6 г/л при оптической чистоте 74–78 % *ee*. Увеличение начальной концентрации субстрата до 5.5 г/л, соответствующей максимальной его растворимости, приводит к снижению выхода целевого продукта.

Ключевые слова: биовосстановление; биокатализатор; вторичные спирты; (*R*)-(+)-1-фенилэтанол; ферменты; энантиоселективность; энантиоселективный биокатализ.

Оптически активные спирты являются прекурсорами многих практически важных биологически активных соединений. Так, например, *R*- и *S*-энантиомеры ароматических спиртов являются предшественниками низкомолекулярных биорегуляторов и используются в синтезе ценных фармацевтических субстанций^{1–5}. Энантиоселективное восстановление прохиральных карбонильных соединений, катализируемое оксидоредуктазами клеточных культур, представляет собой перспективный и соответствующий принципам «зеленой» химии метод синтеза оптически активных спиртов⁶.

The effect of acetophenone concentration (from 0.25 to 5.5 g/l) on the yield of (*R*)-(+)-1-phenylethanol formed during its reduction by *P. vulgaris* biomass was studied. It was found that an increase in the initial concentration of acetophenone from 0.25 to 1.25 g/l leads to an increase in the yield (increase in concentration) of (*R*)-(+)-1-phenylethanol to 0.52 g/l, while its optical purity is 70–75 % *ee*. With an increase in the concentration of the substrate from 1.5 to 2.75 g/l, the concentration of the resulting alcohol reaches a maximum value and is 0.55–0.6 g/l (74–78 % *ee*). An increase in the initial concentration of the substrate to 5.5 g/l, corresponding to the maximum solubility of the substrate, leads to a decrease in the yield of the product.

Key words: biocatalyst; bioreduction; (*R*)-(+)-1-phenylethanol; enantioselective biocatalysis; enantioselectivity; enzymes; secondary alcohols.

В большинстве случаев при использовании клеток растений для восстановления прохиральных кетонов образуются *S*-энантиомеры вторичных спиртов^{3–6}.

Ранее с целью поиска новых эффективных *R*-оксидоредуктаз нами была исследована возможность биовосстановления модельного прохирального субстрата (ацетофенона) культурами семейства *Fabaceae*. Было установлено, что энантиоселективное восстановление ацетофенона клетками *Phaseolus vulgaris* в течение 72 ч при температуре 23–27 °С и концентрации субстрата 10 ммоль/л приводит к (*R*)-(+)-1-фенилэтанолу с выходом 88% и оптической чистотой 69% *ee*⁷.

Дата поступления 06.08.23

Скорость биовосстановления, энантиоселективность, выход целевых продуктов зависят от условий проведения реакции (температуры, pH, концентрации субстрата, катализатора и др.). Известно, что биокатализ осуществляется через образование фермент-субстратных комплексов. В избытке субстрата количество каталитических центров, способных образовывать фермент-субстратный комплекс, определяется концентрацией фермента. При фиксированной концентрации фермента (количестве катализатора) с увеличением концентрации субстрата происходит насыщение фермента, скорость реакции приближается к максимально возможной.

Кроме того, увеличение концентрации субстрата может приводить к снижению степени превращения, что связано с его токсичностью. Согласно работе⁸ по восстановлению ацетофенона дрожжевыми клетками, степень биокатализируемой трансформации резко снижается, когда концентрация субстрата превышает 27 ммоль/л. Токсичность субстрата при этом подтверждается снижением относительной активности дрожжевых клеток при концентрации ацетофенона свыше 30 ммоль/л.

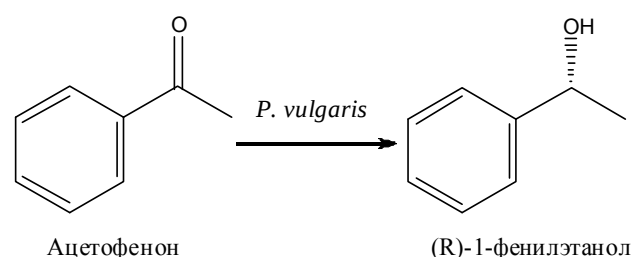
При трансформациях, катализируемых растительными клетками *Daucus carota* (концентрация субстрата 20 ммоль/л), удается достичь достаточно высоких степеней превращения субстрата, однако, при дальнейшем увеличении концентрации ацетофенона конверсия снижается⁹.

В ряде работ при изучении влияния начальной концентрации субстрата на биовосстановление ацетофенона исследовались семена различных растений (*Ligustrum lucidum*, *Phaseolus aureus*

L., *Lens culinaris*, *Glycine max*, *Ximenia americana*) и оценивалась оптимальная концентрация субстрата (ацетофенона)^{10–14}.

Таким образом, определение соотношения количества катализатора, обладающего определенной удельной активностью, и количества субстрата для создания препаративного энантиоселективного синтеза является актуальной задачей.

В связи с этим в данном исследовании нами было изучено влияние концентрации ацетофенона на выход целевого *R*-(+)-1-фенилэтанола в ходе его биотрансформации цельными клетками *P. vulgaris*. Биовосстановление осуществляли при комнатной температуре (23–27 °C), варьируя концентрацию субстрата в интервале от 0.25 до 5.5 г/л (от 2 до 45.68 ммоль/л):



Установлено, что восстановление ацетофенона при продолжительности трансформации более 48 ч приводит к увеличению выхода, но снижению оптической чистоты продукта, что, по-видимому, связано со стереоинверсией *R*-энантиомера в исходный кетон с последующим его восстановлением в спирт *S*-конфигурации или протеканием побочной реакции, обусловленной контаминацией посторонней микрофлорой (табл.1). Поэтому

Таблица 1

Динамика образования (*R*)-(+)-1-фенилэтанола и изменения его оптической чистоты в ходе биокаталитического восстановления ацетофенона клетками *Phaseolus vulgaris*

Концентрация продукта, г/л / Оптическая чистота, % ee											
Конц-я субстрата, г/л Время реакции, ч	0.25	0.5	0.75	1	1.25	1.5	1.75	2	2.25	2.5	2.75
24	0.22/ 74	0.35/ 72	0.47/ 74	0.45/ 74	0.52/ 70	0.55/ 78	0.63/ 74	0.53/ 79	0.53/ 77	0.61/ 76	0.52/ 77
48	0.23/ 57	0.47/ 58	0.68/ 64	0.83/ 70	0.9/ 69	1.08/ 76	1.1/ 71	0.96/ 74	0.99/ 69	1.14/ 68	1.18/ 65
72	0.23/ 32	0.42/ 55	0.69/ 60	0.94/ 68	1.1/ 66	1.27/ 64	1.41/ 64	1.25/ 71	1.2/ 66	1.33/ 62	1.54/ 63
144	0.22/ 16	0.45/ 26	0.72/ 30	0.94/ 25	1.15/ 33	1.29/ 42	1.51/ 36	1.71/ 45	1.73/ 39	1.94/ 39	1.61/ 46
Концентрация продукта, г/л / Оптическая чистота, % ee											
Конц-я субстрата, г/л Время реакции, ч	3	3.25	3.5	3.75	4	4.25	4.5	4.75	5	5.25	5.5
24	0.39/ 77	0.4/ 73	0.4/ 76	0.46/ 77	0.43/ 80	0.45/ 75	0.39/ 79	0.44/ 79	0.41/ 78	0.32/ 76	0.33/ 70
48	0.9/ 74	0.75/ 74	0.8/ 75	0.84/ 77	0.87/ 80	0.8/ 78	0.74/ 80	0.76/ 81	0.78/ 80	0.64/ 78	0.43/ 65
72	1.35/ 63	1.14/ 67	1.14/ 65	1.17/ 65	1.34/ 70	1.22/ 75	1.14/ 80	1.09/ 82	0.94/ 76	0.81/ 73	0.62/ 58
144	1.46/ 42	1.45/ 46	1.57/ 46	1.43/ 50	1.65/ 50	1.66/ 46	1.52/ 54	1.37/ 52	1.42/ 59	1.2/ 51	1.06/ 52

T = 23–27 °C, растворитель – вода (70 мл), биомасса – *P. vulgaris* (15 г)

целесообразным является исследование влияния концентрации субстрата на выход и оптическую чистоту продукта в течение 24 ч биотрансформации.

Увеличение начальной концентрации ацетофенона с 0.25 до 1.25 г/л (2.07–10.38 ммоль/л) приводит к увеличению выхода (росту концентрации) (*R*)-(+)-1-фенилэтанола до 0.52 г/л, при этом оптическая чистота составляет 70–75 % *ee*.

При увеличении концентрации субстрата до 1.5 г/л (12.46 ммоль/л) и дальнейшем увеличении до 2.75 г/л (22.84 ммоль/л), концентрация образующегося спирта достигает максимальной величины 0.55–0.6 г/л (74–78 % *ee*). Увеличение начальной концентрации субстрата до 5.5 г/л (45.68 ммоль/л), соответствующей максимальной растворимости субстрата, приводит к снижению выхода целевого продукта.

Установлено, что в ходе дальнейшей биотрансформации субстрата (48–144 ч) наблюдается существенное снижение его оптической чистоты.

Таким образом, полученные результаты показывают, что достаточно высокие выходы и оптическая чистота (*R*)-(+)-1-фенилэтанола достигаются уже в течение 24 ч при концентрации субстрата (ацетофенона) 0.25–1.25 г/л (2.07–10.38 ммоль/л). При более высоких начальных концентрациях субстрата (1.5–2.75 г/л (14.53–16.61 ммоль/л)) наблюдается максимальный выход (*R*)-(+)-1-фенилэтанола.

За ходом протекания реакции следили хроматографически. Строение (*R*)-(+)-1-фенилэтанола подтверждали с помощью методов ЯМР ^1H и ^{13}C -спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии и поляриметрии.

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 ТМС. Спектры ЯМР ^{13}C записа-

ны 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 × 0.25 мм × 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 CHIRALDEXTM В-PM (30 м × 0.25 мм × 0.12 мкм).

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

Получение (*R*)-(+)-1-фенилэтанола. Ацетофенон (0.25–5.5 г/л) и биокатализатор на основе клеток *P. vulgaris* (15 г) вносили в колбу с 70 мл воды. Реакционную смесь помещали в орбитальный шейкер (150 об./мин) и перемешивали при температуре 23–27 °С. По достижении необходимой конверсии суспензию (1 мл) отбирали из реакционной среды, фильтровали, биомассу промывали три раза водой. Фильтраты экстрагировали этилацетатом (3×5 мл). Объединенные вытяжки сушили над безводным MgSO_4 . Степень конверсии субстрата определяли методом газожидкостной хроматографии.

1-Фенилэтанол. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.40 д (3H, CH_3), 4.71–4.77 м (1H, CH), 7.22–7.42 м (5H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 25.18 (1C, CH_3), 70.05 (1C, CH), 125.34 (2C, CH_{Ar}), 127.18 (1C, CH_{Ar}), 128.28 (2C, CH_{Ar}), 145.92 (1C, CH_{Ar}). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 122 ($[\text{M}]^+$, 30), 107 (85), 79 (100), 78 (23), 77 (57), 51 (23), 50 (11), 44 (17), 43 (39), 39 (10).

Литература

1. 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.
2. Chanysheva A.R., Vorobyova E.N., Zorin V.V. Enantioselective Bioreduction of Acetophenone into (*R*)- and (*S*)-1-Phenylethanols // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2017. – V.87, №13. – Pp.3259-3262.
3. Чанышева А.Р., Шейко Е.А., Юсупова Ю.К., Зорин В.В. Стереоселективное биовосстановление *p*-ме-

References

1. 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.
2. Chanysheva A.R., Vorobyova E.N., Zorin V.V. [Enantioselective Bioreduction of Acetophenone into (*R*)- and (*S*)-1-Phenylethanols]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2017, vol.87, no.13, pp. 3259-3262.
3. Chanysheva A.R., Sheyko E.A., Yusupova Y.K., Zorin V.V. *Stereoselektivnoye biyovosstanovleniye p-metoksiatsetofenona v (S)-1-(4-metoksifenil)etanole*

- токсияцетофенона в (S)-1-(4-метоксифенил)этанол // Баш. хим. ж. – 2019. – Т.26, №2. – С.44-47.
4. 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.
5. Chanysheva A.R., Sufiyarova A.L., Privalov N.V., Zorin V.V. Enantioselective synthesis of (S)-(-)-1-(4-fluorophenyl)ethanol // *ChemChemTech*. – 2022. – Т.65, №8. – С.111-116.
6. Patel R.N. *Green biocatalysis*. – Hoboken: John Wiley & Sons Inc., 2016. – 792 p.
7. Чанышева А.Р., Привалов Н.В., Зорин В.В. Поиск перспективных биокатализаторов для энантиоселективного восстановления прохиральных карбонильных соединений // *Экол. Хим.* – 2023. – Т.32, №5. – С.280-284.
8. Yang Z.H., Zeng R., Chang X., Li X.K., Wang G.H. Toxicity of Aromatic Ketone to Yeast Cell and Improvement of the Asymmetric Reduction of Aromatic Ketone Catalyzed by Yeast Cell with the Introduction of Resin Adsorption // *Food Technol. Biotechnol.* – 2008. – V.46, №3. – Pp.322-327.
9. Chang X., Yang Z., Zeng R., Yang G., Yan J. Production of Chiral Aromatic Alcohol by Asymmetric Reduction with Vegetable Catalyst // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2010. – V.18, №6. – Pp.1029-1033.
10. Bordon D. L., Vazquez A. M., Decarlina M. F., Demmel G. I., Rossi L. I., Aimar M. L. Optimisation of the bioreduction process of carbonyl compounds promoted by seeds of glossy privet (*Ligustrum lucidum* – *Oleaceae*) and its application to the synthesis of key intermediates // *Biocatalysis and Biotransformation*. – 2021. – V.39, №1. – Pp.1-15.
11. Kumaraswamy G., Ramesh S. Soaked *Phaseolus aureus* L: an efficient biocatalyst for asymmetric reduction of prochiral aromatic ketones // *Green Chem.* – 2003. – V.5, №3. – Pp.306-308.
12. Ferreira D.A., da Silva R.C., da Costa Assuncao J.C., de Mattos M.C., Lemos T.L.G., Queiroz Monte F.J. *Lens culinaris*: A new biocatalyst for reducing carbonyl and nitro groups // *Biotechnol. Bioproc. E.* – 2012. – V.17. – Pp.407-412.
13. Bertini L.M., Lemos T.L.G., Alves L.A., Queiroz Monte F.J., de Mattos M.C., de Oliveira M. Soybean (*Glycine max*) as a versatile biocatalyst for organic synthesis // *Afr. J. Biotech.* – 2012. – V.11, №30. – Pp.7766-7770.
14. Silva R., Mesquita B.M., Farias I.F., Nascimento P.G., Lemos T.L.G., Monte F.J. Enzymatic chemical transformations of aldehydes, ketones, esters and alcohols using plant fragments as the only biocatalyst: *Ximenia americana* grains // *Molecular Catalysis*. – 2018. – V.445. – Pp.187-194.
- [Stereoselective bioreduction of *p*-methoxyacetophenone in (S)-1-(4-methoxyphenyl)ethanol]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], , 2019, vol.26, no.2, pp.44-47.
4. Chanysheva A.R., Yusupova Yu.K., Privalov N.V., Zorin V.V. *Optimizatsiya ketoreduktaznoy aktivnosti fermentov Petroselinum crispum dlya sinteza (S)-1-(4-metoksifenil)etanola* [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.
5. Chanysheva A.R., Sufiyarova A.L., Privalov N.V., Zorin V.V. [Enantioselective synthesis of (S)-(-)-1-(4-fluorophenyl)ethanol]. *ChemChemTech*, 2022, vol.65, no.8, pp.111-116.
6. Patel R.N. [Green biocatalysis]. Hoboken: John Wiley & Sons Inc., 2016, 792 p.
7. Chanysheva A.R., Privalov N.V., Zorin V.V. *Poisk perspektivnykh biokatalizatorov dlya enantioselektivnogo vosstanovleniya prohiral'nykh karbonil'nykh soedineniy* [Screening of Promising Biocatalysts for Enantioselective Reduction of Prochiral Carbonyl Compounds]. *Ekologicheskaya khimiya* [Ecological Chemistry], 2023, vol.32, no.5, pp.280-284.
8. Yang Z.H., Zeng R., Chang X., Li X.K., Wang G.H. [Toxicity of Aromatic Ketone to Yeast Cell and Improvement of the Asymmetric Reduction of Aromatic Ketone Catalyzed by Yeast Cell with the Introduction of Resin Adsorption]. *Food Technol. Biotechnol.*, 2008, vol.46, no.3, pp.322-327.
9. Chang X., Yang Z., Zeng R., Yang G., Yan J. [Production of Chiral Aromatic Alcohol by Asymmetric Reduction with Vegetable Catalyst]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2010, vol.18, no.6, pp.1029-1033.
10. Bordon D. L., Vazquez A. M., Decarlina M. F., Demmel G. I., Rossi L. I., Aimar M. L. [Optimisation of the bioreduction process of carbonyl compounds promoted by seeds of glossy privet (*Ligustrum lucidum* – *Oleaceae*) and its application to the synthesis of key intermediates]. *Biocatalysis and Biotransformation*, 2021, vol.39, no.1, pp.1-15.
11. Kumaraswamy G., Ramesh S. [Soaked *Phaseolus aureus* L: an efficient biocatalyst for asymmetric reduction of prochiral aromatic ketones]. *Green Chem.*, 2003, vol.5, no.3, pp.306-308.
12. Ferreira D.A., da Silva R.C., da Costa Assuncao J.C., de Mattos M.C., Lemos T.L.G., Queiroz Monte F.J. [*Lens culinaris*: A new biocatalyst for reducing carbonyl and nitro groups]. *Biotechnol. Bioproc. E.*, 2012, vol.17, pp.407-412.
13. Bertini L.M., Lemos T.L.G., Alves L.A., Queiroz Monte F.J., de Mattos M.C., de Oliveira M. [Soybean (*Glycine max*) as a versatile biocatalyst for organic synthesis]. *Afr. J. Biotech.*, 2012, vol.11, no.30, pp.7766-7770.
14. Silva R., Mesquita B.M., Farias I.F., Nascimento P.G., Lemos T.L.G., Monte F.J. [Enzymatic chemical transformations of aldehydes, ketones, esters and alcohols using plant fragments as the only biocatalyst: *Ximenia americana* grains]. *Molecular Catalysis*, 2018, vol.445, pp.187-194.

Д. И. Поздняков (к.фармацевт.н., доц., зав.каф.), С. Л. Аджиахметова (к.фармацевт.н., доц.),
Н. М. Червонная (к.фармацевт.н., доц.), Э. Т. Оганесян (д.фармацевт.н., проф., зав.каф.)

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ *EX PLANTA* ФЛАВОНОИДА ФЛОРИДЗИНА РЕАКЦИЕЙ ОКСИМИРОВАНИЯ И ОЦЕНКА ЕГО НЕЙРОПРОТЕКТОРНОЙ АКТИВНОСТИ

Пятигорский медико-фармацевтический институт – филиал ФГБОУ ВО ВолгГМУ МЗ РФ,
кафедра органической химии
357532, г. Пятигорск, пр. Калинина, 11; e-mail: similla503@mail.ru

D. I. Pozdnyakov, S. L. Adzhiakhmetova, N. M. Chervonnaya, E. T. Oganessian

CHEMICAL MODIFICATION OF THE FLAVONOID FLORIDZINE BY *EX PLANTA* BY OXYMINATION REACTION AND EVALUATION OF ITS NEUROPROTECTIVE ACTIVITY

Pyatigorsk Medical and Pharmaceutical Institute, Branch of Volgograd State Medical University
11, Kalinin Ave., 357532, Pyatigorsk, Russia; e-mail: similla503@mail.ru

В ходе работы проведен гидролиз гликозида (флоридзин) и синтез оксима на основе агликона (флоретина). Полученные вещества идентифицировали по данным ТСХ, УФ, ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C . Предварительно нами был проведен анализ на соответствие исследуемых соединений критериям лекарствоводства по правилам Липински, Ghose, Veber, Egan и Muegge с использованием веб-сервиса SwissADME. Флоретин и его оксим характеризуются высокой степенью лекарствоводства, так как соответствуют всем требованиям пяти правил. Данное исследование показало, что оксим флоретина обладает более выраженным нейропротекторным действием, чем исходное соединение флоретин. При этом, учитывая характер наблюдаемых изменений, а именно, метаболический профиль действия, выражаемый в виде улучшения аэробных реакций обмена, можно предположить, что введение оксимной группы в структуру флоретина значительно увеличивает его липофильность и, соответственно, не только системную, но и клеточную биодоступность.

Ключевые слова: лекарствоводство; нейропротекторная активность; оксим флоретина; реакция оксимирования; синтез; флоретин; флоридзин.

В настоящее время все большее внимание научного сообщества приковано к проблеме доклинического изучения новых нейропротекторных средств и экстраполяции полученных результатов в клиническую практику. *In vivo* на моделях ише-

In the course of the work, the hydrolysis of a glycoside (floridzin) was carried out and an oxime synthesis was carried out on the basis of aglycone (floretime). The obtained substances were identified by TLC, UV, IR, ^1H - and ^{13}C NMR spectroscopy data. Previously, we carried out an analysis for compliance of the studied compounds with the drug-like criteria according to the rules of Lipinski, Ghose, Veber, Egan and Muegge using the SwissADME web service. Floretime and its oxime are characterized by a high degree of drug-likeness and meet all the requirements of the five rules. This study showed that floretine oxime has a more pronounced neuroprotective effect, whose parent compound is floretine. At the same time, taking into account the nature of the observed changes, namely the metabolic profile of action, expressed as an improvement in aerobic metabolic reactions, it can be assumed that the introduction of an oxime group into the structure of floretine significantly increases its lipophilicity and, accordingly, not only systemic, but also cellular bioavailability.

Key words: floretine; floridzin; medicine-like; neuroprotective activity oxime; oxymination reaction; synthesis.

мического инсульта у лабораторных животных было изучено большое число потенциально эффективных нейропротекторных средств, среди которых особое место занимают вещества растительного происхождения и, в частности, флавоноиды и их производные¹.

Дата поступления 07.07.23

Флавоноиды представляют собой хорошо изученные вторичные метаболиты растений, снижающие уровень окислительного стресса. В тоже время спектр биологической активности флавоноидов достаточно широк и не ограничивается только их антиоксидантным действием. В исследованиях *in vivo* и *ex vivo* флавоноиды демонстрировали противоопухолевую, антиишемическую, антиаллергическую и противовоспалительную активность, обладают радиопротекторными свойствами, также они воздействуют на ферментные системы, иммунные и обменные процессы в организме, вызывая гиполипидемический, гипоазотемический и гипогликемический эффекты².

Интересны и целенаправленные химические модификации молекул флавоноидов, проводимые с целью улучшения их фармакокинетических и/или фармакодинамических свойств. Например, недавно продемонстрировано, что метилирование флавоноидов улучшает их метаболическую стабильность³. Известно, что флавоноиды являются соединениями с множеством плейотропных эффектов.

Одним из представителей указанного класса является гликозид – флоридзин, оказывающий гипогликемическое действие. В обзоре⁴ обобщены данные по использованию в качестве ингибитора опосредованного транспорта глюкозы *in vitro* флоридзина в концентрации 10^{-4} М глюкозы. Однако нативные гликозиды флавоноидов обладают низкой системной биодоступностью, что ограничивает их широкое применение в медицинской практике⁵.

Флавоноиды вступают в реакции оксимирования по механизму нуклеофильного присоединения с образованием оксимов^{6–9}. Оксимы карбонильных соединений проявляют более высокую биологическую активность, чем исходные вещества^{10–12}.

В связи с этим цель работы заключалась в получении оксима на основе агликаона флоридзина и изучении его нейропротекторной активности.

Для синтеза оксима на основе агликаона, предварительно был осуществлен кислотный гидролиз искомого гликозида – флоридзина **1** (рис. 1).

Для того чтобы химическое вещество потенциально могло являться соединением-лидером, то есть кандидатом в лекарство, существуют критерии и правила лекарствовоподобия: «правило пяти» Липински, правила Ghose, Veber, Egan и Muegge. Основными физико-химическими параметрами «правила пяти» являются: число доноров водородных связей и акцепторов водородных связей, молекулярная масса, коэффициент распределения в системе октанол–вода^{13,14}.

В правилах Ghose, Veber, Egan и Muegge в расчет берутся такие важные дескрипторы, как молекулярная рефракция, количество вращающихся связей, площадь полярной поверхности и другие¹⁵.

Исходя из результатов расчета молекулярных дескрипторов (табл. 1), флоретин **2** и его оксим **3** характеризуются высокой степенью лекарствовоподобия, так как соответствуют всем требованиям пяти правил и могут обладать выраженной фармакологической активностью.

Следует отметить, что исходное соединение флоридзин **1** не отвечает требованиям правил: Muegge (площадь полярной поверхности более $150 \text{ \AA}^2$, количество доноров водородной связи больше 5), Ghose (молекулярная рефракция более 130), Egan (площадь полярной поверхности более $131.6 \text{ \AA}^2$), Veber (площадь полярной поверхности более $140 \text{ \AA}^2$) и критерия правила Липински (количество доноров водородной связи больше 5).

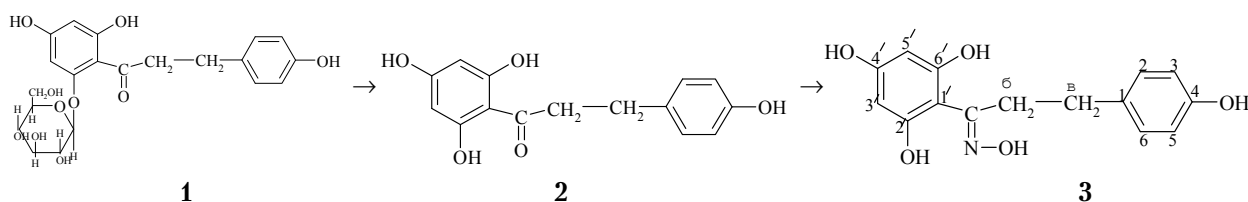


Рис. 1. Структура флоридзина и оксима его агликаона (флоретина)

Таблица 1

Молекулярные дескрипторы лекарствовоподобия для исследуемых соединений

Соединение	Флоридзин	Флоретин	Оксим флоретина
MWg/mol	436.41	274.27	289.28
MLOGP/WLOGP/XLOGP	-1.42/-0.20/0.54	1.10/2.32/2.63	1.10/2.32/2.33
NHD	7	4	5
NHA	10	5	6
TPSA $\text{\AA}^2$	177.14	97.99	113.51
NA	31	20	21
NRB	7	4	4
MR	106.14	74.02	78.02
NG	12	12	12

Оценка нейропротекторной активности

В ходе исследования было показано, что в группе НК крыс в тесте Y-образный лабиринт ^{16,17} наблюдалось снижение числа спонтанных чередований рукавов лабиринта на 52.9% ($p<0.05$) по сравнению с группой животных ЛО (рис. 2). Использование референтного соединения EGB761 привело к снижению когнитивного дефицита у животных на 36.3% ($p<0.05$). В то же время применение флоретина и оксима флоретина повышало когнитивные способности животных относительно нелеченых крыс на 23.8% ($p<0.05$) и 40.2% ($p<0.05$). Стоит отметить, что введение флоридзина не оказало существенного влияния на когнитивные функции животных.

Оценивая изменение зоны некроза головного мозга у животных с фокальной ишемией, установили, что введение EGB761, флоретина и оксима

флоретина способствовало уменьшению очага некроза относительно группы крыс НК на 28.3% ($p<0.05$); 18.2% ($p<0.05$) и 31.3% ($p<0.05$) соответственно. В то же время площадь некроза головного мозга у крыс, получавших оксим флоретина **3**, была меньше, чем у животных, которым вводили флоридзин **1** и флоретин **2** (рис. 3).

Таким образом, установлено, что оксим флоретина **3** (агликона флоридзина **1**) обладает более выраженным нейропротекторным действием, чем исходное соединение **2**. При этом, учитывая характер наблюдаемых изменений, а именно, метаболический профиль действия, выражаемый в виде улучшения аэробных реакций обмена, можно предположить, что введение оксимной группы в структуру флоретина значительно увеличивает его липофильность и, соответственно, не только системную, но и клеточную биодоступность.

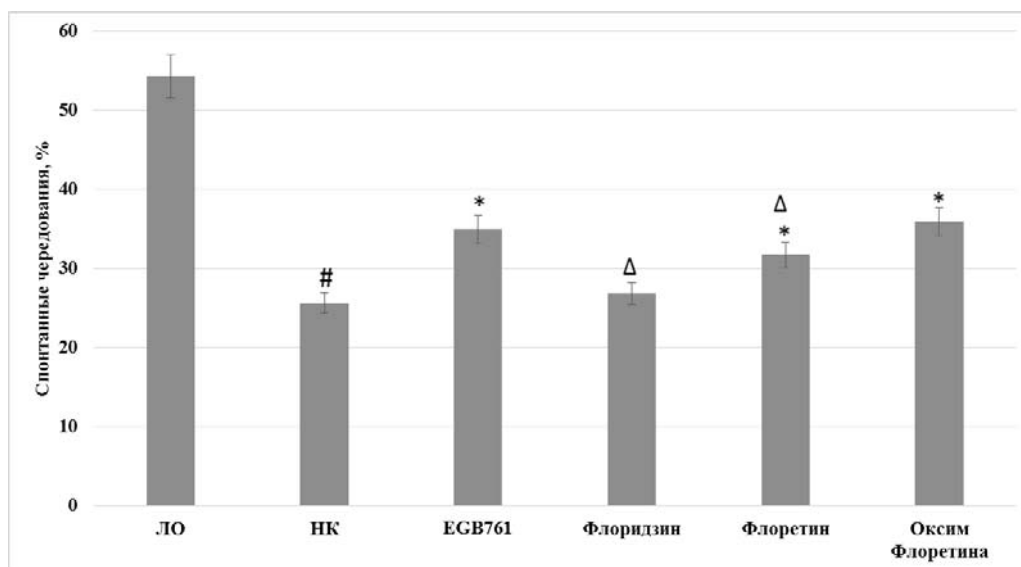


Рис. 2. Влияние флоридзина, флоретина и оксима флоретина на изменение когнитивных способностей животных в тесте Y-образный лабиринт: # – достоверно относительно группы крыс ЛО; * – достоверно относительно группы крыс НК; Δ – достоверно относительно группы крыс, получавших оксим флоретина

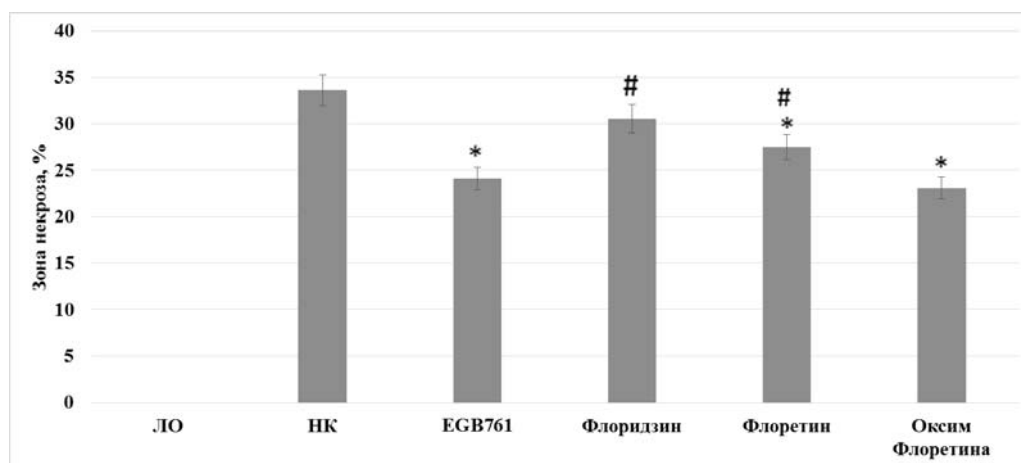


Рис. 3. Влияние флоридзина, флоретина и оксима флоретина на изменение зоны некроза головного мозга у животных с очаговой ишемией головного мозга: * – достоверно относительно группы крыс НК; # – достоверно относительно группы крыс, получавших оксим флоретина

Экспериментальная часть

Для исследований использовали субстанцию флоридзина (фирма-изготовитель Nunan warrant pharmaceuticals).

Анализ на соответствие исследуемых соединений критериям лекарствоведения был осуществлен согласно правилам Липински, Ghose, Veber, Egan и Muegge при помощи веб-сервиса SwissADME (<http://www.swissadme.ch/>)^{13, 14}.

Для контроля за проведением гидролиза флоридзина **1** и последующим синтезом оксима **3** использовали тонкослойную хроматографию (ТСХ) в системе растворителей хлороформ–этанол (100:4) на пластинках «Сорбфил ПТСХ-П-А-УФ». Проявителем служили пары иода.

Углеводный состав гидролизата определяли методом бумажной хроматографии в присутствии достоверных образцов моносахаридов. В качестве подвижной фазы использовали системы растворителей: 15% CH_3COOH , 30% CH_3COOH , БУВ (4:1:2); неподвижной – бумагу FN7 (Германия). Проявителем служил анилинфталатный реактив.

Температуру плавления определяли на аппарате SMP30. УФ-спектры поглощения спиртового раствора регистрировали на спектрофотометре СФ-102 в кварцевых кюветках с толщиной слоя 10 мм, ИК-спектры – на Фурье-спектрометре ФСМ 1201 в диапазоне $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$ в виде суспензии в вазелиновом масле. Спектры ^1H -и ^{13}C - ЯМР регистрировали в DMSO-d_6 на приборе Bruker-400Mhz.

Гидролиз флоридзина 1. Для получения агликона флоридзина 2.0 г гликозида **1** растворяли при нагревании в 20 мл воды и к исходному раствору добавляли 20 мл 20%-ной серной кислоты. Далее гидролизную смесь нагревали на водяной бане в круглодонной колбе емкостью 250 мл с обратным холодильником в течение 180 мин, после чего смесь охлаждали, переносили в делительную воронку и проводили экстракцию агликона **2** небольшими порциями диэтилового эфира. Эфирные извлечения объединяли, растворитель удаля-

ли полностью, остаток трижды перекристаллизовывали из спирта этилового. Получен **3-(4-гидроксибензил)-1-(2,4,6-тригидроксибензил)пропан-1-он (2)** в виде оранжевого кристаллического порошка (выход 75%). $T_{\text{пл}}$: 258–260 °С. УФ-спектр (этиловый спирт), λ_{max} , нм: 226, 288. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3300 (ОН), 1571.0 (C=C), 1249,4 (C-O-C), 1651.4 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (400 MHz, DMSO-d_6), δ , ppm: 10.40 (s, 2H, OH), 9.18 (s, 2H, OH), 7.01 (d, $J = 7.7\text{ Hz}$, 2H, Ar), 6.66 (d, $J = 8.1\text{ Hz}$, 2H, Ar), 5.80 (s, 2H, Ar), 3.21 (t, $J = 7.6\text{ Hz}$, 2H, CH_2), 2.76 (t, $J = 7.5\text{ Hz}$, 2H, CH_2). Процесс гидролиза гликозида **1** контролировали методом ТСХ, коэффициенты подвижности для флоридзина **1** и его агликона – флоретина **2** составили 0.142 ± 0.006 и 0.206 ± 0.007 , соответственно.

В гидролизате, нейтрализованном карбонатом бария, обнаружена глюкоза. Коэффициенты подвижности в системах элюентов 15% CH_3COOH ; 30% CH_3COOH ; БУВ (4:1:2) составили 0.915; 0.817; 0.222, соответственно.

Получение оксима флоретина 3. 2.0 г агликона **2** растворяли в 160 мл этанола, добавляли 6.4 г солянокислого гидроксилamina, растворенного в 20 мл этилового спирта, и 7.5 г ацетата натрия, растворенного в 20 мл воды очищенной. Реакционную смесь нагревали в течение 5 ч на водяной бане и после охлаждения выливали на лед. Полученный оксим трижды перекристаллизовывали из спирта этилового.

Оксим 3-(4-гидроксибензил)-1-(2,4,6-тригидроксибензил)пропан-1-она (3). Коричневый кристаллический порошок. Выход: 81%. $T_{\text{пл}}$. 219–221 °С. УФ-спектр (этиловый спирт), λ_{max} , нм: 224, 264. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3400 (ОН, stretching), 1612.7 (C=N), 972.5 (N–O), 1511.2 (C=C), 1297.1 (C–O–C). Спектр ЯМР ^1H (400 MHz, DMSO-d_6), δ , ppm: 10.86 (N–OH), 10.69 (s, 2H, OH), 10.07 (s, 1H, OH), 9.22 (s, 1H, OH), 7.03 (d, $J = 8.2\text{ Hz}$, 2H, Ar), 6.67 (d, $J = 8.3\text{ Hz}$, 2H, Ar), 6.34 (s, 1H, Ar), 6.22 (s, 1H, Ar), 3.08 (t, 2H, CH_2), 2.93 (t, 2H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6), δ , ppm: 29.92 (α), 45.86 (β), 86.93 (C-5'), 98.22.

Литература

1. Chamorro A., Lo E.H., Renu A., van Leyen K., Lyden P.D. The future of neuroprotection in stroke // *J Neurol Neurosurg Psychiatry*.– 2021.– V.92, №2.– Pp.129-135.
2. Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А., Музычкина Р.А., Толстиков Г.А. Природные флавоноиды. – Новосибирск: Академическое изд-во «Тео», 2007. – 232 с.
3. Sajid M., Channakesavula C.N., Stone S.R., Kaur P. Synthetic Biology towards Improved Flavonoid Pharmacokinetics // *Biomolecules*.–2021.– V.11, №5.– P.754.
4. Кузьмина В.В. Особенности транспорта нутриентов в пищеварительном тракте рыб // *Журнал эво-*

References

1. Chamorro A., Lo E.H., Renu A., van Leyen K., Lyden P.D. [The future of neuroprotection in stroke]. *J Neurol Neurosurg Psychiatry*, 2021, vol.92, no.2, pp.129-135.
2. Korulkin D.Y., Abilov Z.A., Muzychkin R.A., Tolstikov G.A. Pripodnye flavonoidy [Natural flavonoids]. Novosibirsk, Theo Publ., 2007, 232 p.
3. Sajid M., Channakesavula C.N., Stone S.R., Kaur P. [Synthetic Biology towards Improved Flavonoid Pharmacokinetics]. *Biomolecules*. 2021, vol.11, no.5, P. 754. doi: 10.3390/biom11050754.
4. Kuzmina V.V. *Osobennosti transporta nutriyentov v pishchevaritel'nom trakte ryb* [Features of nutrient trans-

- люционной биохимии и физиологии. – 2021. – Т. 57, №2. – С.94-102.
5. Hostetler G.L., Ralston R.A., Schwartz S.J. Flavones: Food Sources, Bioavailability, Metabolism, and Bioactivity // *Adv Nutr.* – 2017. – V.8, №3. – Pp.423-435.
6. Kulmagambetova E.A., Yamovoi V.I., Kusainova D.D. et al. Synthesis and Structure of Pinostrobin Oxime and Its Biological Activity // *Chemistry of Natural Compounds.* – 2002. – V.38. – Pp.527-531.
7. Машенцева А.А., Сейтеметбетов Т.С., Адекенев С.М., Тулеуов Б.И., Лойко О.П., Халитова А.И. Синтез и биологическая активность комплексных соединений оксима пиностробина с некоторыми *d*-металлами // *ЖОХ.* – 2011. – Т.81, №1. – С.99-105.
8. Сивцева О.С. Синтез и характеристики оксима гесперетина // *Современные проблемы науки и образования.* – 2015. – №1-1.
9. Latif A.D., Gonda T., Vagvolgyi M., Kusz N., Kulmany A., Ocsosvski I., Zomborszki Z.P., Zupko I., Hunyadi A. Synthesis and *in vitro* antitumor activity of naringenin oxime and oxime ether derivatives // *Int J Mol Sci.* – 2019. – V.20, №9. – P.2184.
10. Роднова Е.А., Иванов В.В., Чучалин В.С., Мелентьева А.Н., Арыстан А.И., Шульгау З.Т., Адекенев С.М. Взаимодействие оксима пиностробина и леукомизина с активными формами кислорода в модельных системах // *Бюллетень сибирской медицины.* – 2011. – №5. – С.95-100.
11. Potaniec B., Grabarczyk M., Stompor M., Szumny A., Zielinsky P., Zolnierczyk A.K., Aniol M. Antioxidant activity and spectroscopic data of isoxanthohomoloxime and related compounds // *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2014. – V.118. – Pp.716-723.
12. Koyuncu I., Kocyigit A., Gonel A., Arslan E., Durgun M. The protective effect of naringenin-oxime on cisplatin induced toxicity in rats // *Biochem. Res. Int.* – 2017. – P.9478958.
13. Daina A., Michielin O., Zoete V. SwissADME: A free web tool to evaluate pharmacokinetics, drug-likeness and medicinal chemistry friendliness of small molecules // *Scientific Reports.* – 2017. – V.7, №1. – P.42717.
14. Горишний В.Я., Матийчук В.С. Синтез, физико-химические свойства, биоподобие и противоопухолевая активность эфиров и амидов 2-[5-(4-бромбензилден)-4-оксо-2-тиоксотиазолидин-3-ил]-3-метилбутановой кислоты // *ЖОХ.* – 2021. – Т.57, №1. – С.35-42.
15. Кодониди И.П., Аненко Д.С., Терехов А.Ю., Сидорская С.Ю., Григорянц Э.Г. Синтез 2,6-диалкильных производных пиримидин-4(III)-она, обладающих противовоспалительным действием // *Фармация.* – 2021. – Т.70, №1. – С.11-17.
16. Tamura A., Graham D.I., McCulloch J., Teasdale G.M. Focal cerebral ischaemia in the rat: 1. Description of technique and early neuropathological consequences following middle cerebral artery occlusion // *J Cereb Blood Flow Metab.* – 1981. – V.1, №1. – Pp.53-60.
17. Amani M., Zolghadrnasab M., Salari A.A. NMDA receptor in the hippocampus alters neurobehavioral phenotypes through inflammatory cytokines in rats with sporadic Alzheimer-like disease // *Physiol Behav.* – 2019. – V.202. – Pp.52-61.
- port in the digestive tract of fish]. *Zhurnal evolyutsionnoy biokhimii i fiziologii* [Journal of evolutionary biochemistry and physiology], 2021, vol.57, no.2, pp.94-102.
5. Hostetler G.L., Ralston R.A., Schwartz S.J. [Flavones: Food Sources, Bioavailability, Metabolism, and Bioactivity]. *Adv Nutr.*, 2017, vol.8, no.3, pp.423-435.
6. Kulmagambetova E.A., Yamovoi V.I., Kusainova D.D. et al. [Synthesis and Structure of Pinostrobin Oxime and Its Biological Activity]. *Chemistry of Natural Compounds*, 2002, vol.38, pp.527-531.
7. Mashentseva A.A., Seytembetov T.S., Adekenov S.M., Tuleuov B.I., Loiko O.P., Khalitova A.I. [Synthesis and biological activity of the pinostrobin oxime complex compounds with some *d*-metals]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2011, vol.81, no.1, pp.96-101.
8. Sivtseva O.S. *Sintez i kharakteristiki oksima gesperetina* [Synthesis and characteristics of hesperetin oxime]. *Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya* [Modern problems of science and education], 2015, no.1-1.
9. Latif A.D., Gonda T., Vagvolgyi M., Kusz N., Kulmany A., Ocsosvski I., Zomborszki Z.P., Zupko I., Hunyadi A. [Synthesis and *in vitro* antitumor activity of naringenin oxime and oxime ether derivatives]. *Int J Mol Sci.*, 2019, vol.20, no.9, p.2184.
10. Rodnova E.A., Ivanov V.V., Chuchalin B.C., Melent'eva A.N., Arystan A.I., Shul'gau Z.T., Adekenov S.M. *Vzaimodeystviye oksima pinostrobina i leukomizina s aktivnymi formami kisloroda v model'nykh sistemakh* [Interaction of pinostrobin and leucomizinoxime with reactive oxygen species in model systems]. *Byulleten' sibirskoy meditsiny* [Bulletin of Siberian Medicine], 2011, no.5, pp.95-100.
11. Potaniec B., Grabarczyk M., Stompor M., Szumny A., Zielinsky P., Zolnierczyk A.K., Aniol M. [Antioxidant activity and spectroscopic data of isoxanthohomol oxime and related compounds]. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2014, vol.118, pp.716-723.
12. Koyuncu I., Kocyigit A., Gonel A., Arslan E., Durgun M. [The protective effect of naringenin-oxime on cisplatin induced toxicity in rats]. *Biochem. Res. Int.*, 2017, p.9478958.
13. Daina A., Michielin O., Zoete V. [SwissADME: A free web tool to evaluate pharmacokinetics, drug-likeness and medicinal chemistry friendliness of small molecules]. *Scientific Reports*, 2017, vol.7, no.1, p.42717.
14. Horishny V.Y., Matiychuk V.S. [Synthesis, physicochemical properties, drug likeness, and antitumor activity of 2-[5-(4-bromobenzylidene)-4-oxo-2-sulfanylidene-1,3-thiazolidin-3-yl]-3-methylbutanoic acid esters and amides]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2021, vol.57, no.1, pp.25-31.
15. Kodonidi I.P., Anenko D.S., Terekhov A.Yu., Sidorskaya S.Yu., Grigoryants E.G. *Sintez 2,6-dialkil'nykh proizvodnykh pirimidin-4(III)-ona, obladayushchikh protivovospalitel'nykh deystviyem* [Synthesis of 2,6-dialkyl derivatives of pyrimidin-4(III)-one, which have anti-inflammatory effects]. *Farmatsiya* [Pharmacy], 2021, vol.70, no.1, pp.11-17.
16. Tamura A., Graham D.I., McCulloch J., Teasdale G.M. [Focal cerebral ischaemia in the rat: 1. Description of technique and early neuropathological consequences following middle cerebral artery occlusion]. *J Cereb Blood Flow Metab.* 1981, vol.1, no.1, pp.53-60.
17. Amani M., Zolghadrnasab M., Salari A.A. [NMDA receptor in the hippocampus alters neurobehavioral phenotypes through inflammatory cytokines in rats with sporadic Alzheimer-like disease]. *Physiol Behav.*, 2019, vol.202, pp.52-61.

Э. Х. Макарова (к.х.н., м.н.с.), А. А. Макаров (к.х.н., с.н.с.)

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ЛИНГБИОЕВОЙ КИСЛОТЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕАКЦИИ Zr-КАТАЛИЗИРУЕМОГО ЦИКЛОАЛЮМИНИРОВАНИЯ

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, лаборатория каталитического синтеза
450075, г. Уфа, пр. Октября, 141; e-mail: makarovaelina87@gmail.com, makarovalexink@gmail.com

E. Kh. Makarova, A. A. Makarov

SYNTHESIS OF LINGBIOIC ACID DERIVATIVES USING THE Zr-CATALYZED CYCLOALUMINATION REACTION

*Institute of Petrochemistry and Catalysis of the UFRC of the RAS**141, Prospekt Oktyabrya Str., 450075, Ufa, Russia; e-mail: makarovaelina87@gmail.com, makarovalexink@gmail.com*

Разработан оригинальный способ получения аналогов природной лингбиоевой кислоты с высокими выходами и стереоселективностью. На ключевой стадии синтеза использовали реакцию каталитического циклоалюминирования 1,2-диенов с Et_3Al в присутствии каталитических количеств Cp_2ZrCl_2 . Окислением образующихся алюминациклопентанов *in situ* кислородом воздуха с последующим кислотным гидролизом получили в одну препаративную стадию спирты, содержащие *цис*-двойные связи. Циклопропанированием непредельных спиртов, защищенных тетрагидропиранильной группой в системе $\text{Et}_3\text{Al}-\text{CH}_2\text{I}_2$ и окислением с помощью пиридинийдихромата были синтезированы целевые продукты с выходами ~82–86 %.

Ключевые слова: 1,2-диены; лингбиоевой кислоты производные; металлокомплексный катализ; циклоалюминирование; циклопропанирование.

Работа выполнена в соответствии с федеральной программой FMRS-2022-0075. Структурные исследования проведены в Региональном Центре коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН, Отделение – Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН.

Природные жирные кислоты играют важную роль в биосинтезе большого количества биологически активных соединений, проявляют широкий спектр активностей: противогрибковую, антибактериальную и противомаларийную. Жирные кислоты со средней длиной цепи считаются наиболее мощными агонистами орфанного рецептора, участвуют в иммунной защите и могут быть потенциальными лекарствами для лечения различных воспалительных заболеваний, включая болезнь

An original method has been developed for the preparation of analogues of natural lingbioic acid with high yields and stereoselectivity. At the key stage of the synthesis, the reaction of catalytic cycloalumination of 1,2-dienes with Et_3Al in the presence of catalytic amounts of Cp_2ZrCl_2 was used and oxidation of aluminacyclopentanes with atmospheric oxygen *in situ*, followed by acid hydrolysis in one preparative stage, alcohols containing *cis*-double bonds were obtained. By cyclopropanation of unsaturated alcohols protected by a tetrahydropyranyl group in the $\text{Et}_3\text{Al}-\text{CH}_2\text{I}_2$ system and oxidation with pyridinium dichromate, the target products were synthesized in yields of ~82–86 %.

Key words: cycloalumination; cyclopropanation; 1,2-dienes; lingbioic acid derivatives; metal complex catalysis.

The work was performed in accordance with the federal program FMRS-2022-0075. Structural studies were carried out at the use of Collective Usage Centre «Agidel» of the UFRC of the RAS at the Institute of Petrochemistry and Catalysis.

Альцгеймера, нейропатическую боль, рефлюкс-эзофагит и воспалительные заболевания кишечника ¹.

Циклопропансодержащие жирные кислоты, выделенные из морских организмов, обладают противогрибковой активностью. Так, например, маюскуловая кислота (*Majusculoic acid*) – бромированная циклопропановая жирная кислота, выделенная из морских цианобактерий, эффективна против *Candida albicans* и *C. glabrata* ². Гренадамид, циклопропансодержащий амид карбоновой кислоты, проявляет цитотоксичность в отноше-

Дата поступления 22.05.23

нии опухолевых клеток, а также может взаимодействовать с каннабиноидными рецепторами³.

Разработка новых эффективных методов синтеза циклопропан-содержащих жирных кислот является актуальной задачей, поскольку в литературе отсутствуют универсальные подходы к получению указанных соединений, и, в большинстве случаев, известные стратегии их синтеза многостадийны (7–9 стадий) и дорогостоящи⁴.

Опираясь на полученные нами ранее результаты по полному стереоселективному синтезу гребенамида и его предшественника – лингбиевой кислоты⁵, мы синтезировали ряд циклопропансодержащих кислот.

Реакцией катализируемого Cp_2ZrCl_2 циклоалюминирования терминальных алленов **1a-d** с помощью Et_3Al , в условиях $[1,2\text{-диен}:\text{AlEt}_3:\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2] = 10:13:0.5$, $\sim 20^\circ\text{C}$, 5 ч, CH_2Cl_2], приводящей к получению 1-этил-2-алкилиден(бензилиден)алюминациклопентанов **2a-d**, окисление которых кислородом воздуха *in situ* с последующим кислотным гидролизом в одну препаративную стадию синтезированы спирты, содержащие цис-двойные связи **3a-d** с выходами 87–91 % и селективностью >98%. OH-группу спиртов **3a-d** защитили тетрагидропиранильной группировкой. Далее полученные непредельные эфиры **4a-d** вовлекли в реакцию циклопропанирования карбеноидами алюминия, генерируемыми в системе $\text{Et}_3\text{Al}-\text{CH}_2\text{I}_2$ ($\sim 20^\circ\text{C}$, 6 ч, $\text{AlEt}_3:\text{CH}_2\text{I}_2 = 13:10$, CH_2Cl_2)⁶, с одновременной депротекцией гидроксильных групп в ходе реакции, и получением соответствующих спиртов **5a-d**, содержащих в своей структуре циклопропановые фрагменты, с выходами ~86–89 %. Далее вышеуказанные спирты окислили пиридинийдихроматом с получением целевых производных лингбиевой кислоты **6a-d** с выходами ~82–86 % (схема 1).

Таким образом, нами разработан эффективный метод получения производных лингбиевой кислоты, с применением на ключевой стадии синтеза реакции каталитического циклоалюминирования 1,2-диенов.

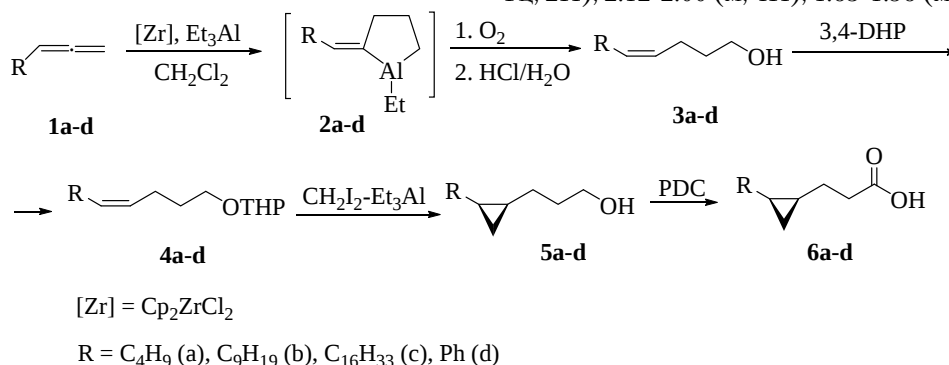


Схема 1. Синтез производных лингбиевой кислоты

Экспериментальная часть

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». Масс спектры получены с использованием Bruker MALDI-TOF/TOF Autolex III. Реактивы и растворители были приобретены у коммерческих поставщиков (Aldrich, Sigma и т.д.) и использовались без дальнейшей очистки.

Общая методика циклоалюминирования 1,2-диенов (1a-d) в синтезе спиртов (3a-d). В стеклянный реактор в атмосфере сухого аргона ($\sim 0^\circ\text{C}$) при перемешивании загружали дихлорметан (10 мл), 1,2-диен (10 ммоль), Et_3Al (1.95 мл, 13 ммоль) и Cp_2ZrCl_2 (0.146 г, 0.5 ммоль) при 0°C . Температуру реакционной смеси повышали до комнатной ($20\text{--}22^\circ\text{C}$) и перемешивали 4 ч. Затем реакционную смесь окисляли в течение 8–10 ч кислородом воздуха, предварительно пропущенным через колонку с молекулярными ситами (4). Реакционную массу обрабатывали 5%-ной HCl и экстрагировали диэтиловым эфиром. Экстракты сушили над MgSO_4 , растворитель упаривали, остаток хроматографировали на колонке (SiO_2 , элюент – петролейный эфир– EtOAc (5:1)).

(Z)-нона-4-ен-1-ол (3a). Выход 87 %. $R_f = 0.51$. Найдено, %: C 76.07, H 12.70, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$. Вычислено, %: C 76.00; H 12.76. ЯМР ^1H (δ , м.д., 500 МГц, CDCl_3): 5.45–5.34 (м, 2H), 3.66 (т, $J = 6.7$ Гц, 2H), 2.16–2.11 (м, 4H), 2.08–2.03 (м, 2H), 1.36–1.32 (м, 4H), 0.91 (т, $J = 6.6$ Гц, 3H). ЯМР ^{13}C (δ , м.д., 125 МГц, CDCl_3): 130.74, 128.83, 62.60, 32.64, 31.88, 26.90, 23.58, 22.34, 13.98. MS (MALDI TOF) m/z 142.24 $[\text{M}]^+$.

(Z)-тетрадец-4-ен-1-ол (3b). Выход 89 %. $R_f = 0.50$. Найдено, %: C 79.16, H 13.25, $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}$. Вычислено, %: C 79.18; H 13.29. ЯМР ^1H (δ , м.д., 500 МГц, CDCl_3): 5.40–5.31 (м, 2H), 3.59 (т, $J = 6.7$ Гц, 2H), 2.12–2.00 (м, 4H), 1.63–1.56 (м, 6H), 1.34–1.25

(д, $J = 18.3$ Гц, 10H), 0.87 (т, $J = 6.6$ Гц, 3H). ЯМР ^{13}C (δ , м.д., 125 МГц, CDCl_3): 130.61, 128.81, 62.23, 32.59, 31.90, 29.72, 29.60, 29.58, 29.33, 27.19, 23.55, 22.66, 14.03. MS (MALDI TOF) m/z 212.37 $[\text{M}]^+$.

(Z)-геникоз-4-ен-1-ол (3с). Выход 91 %. $R_f = 0.50$. Найдено, %: С 81.22, Н 13.63, $\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}$. Вычислено, %: С 81.24, Н 13.61. ЯМР ^1H (δ , м.д., 500 МГц, CDCl_3): 5.44-5.34 (м, 2H), 3.66 (т, $J = 6.7$ Гц, 2H), 2.16-2.03 (м, 4H), 1.88-1.62 (м, 8H), 1.50-1.20 (м, 22H), 0.89 (т, $J = 6.6$ Гц, 3H). ЯМР ^{13}C (δ , м.д., 125 МГц, CDCl_3): 130.80, 62.59, 32.64, 31.93, 29.70, 29.66, 29.56, 29.36, 29.17, 29.09, 28.90, 27.21, 23.59, 22.69, 14.10. MS (MALDI TOF) m/z 310.56 $[\text{M}]^+$.

(Z)-5-фенилпент-4-ен-1-ол (3d). Выход 90%. $R_f = 0.52$. Найдено, %: С 81.45, Н 8.73, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$. Вычислено, %: С 81.44, Н 8.70. ЯМР ^1H (δ , м.д., 500 МГц, CDCl_3): 7.38-7.23 (м, 5H), 6.50-6.46 (м, 1H), 5.73-5.67 (м, 1H), 3.67 (т, $J = 6.7$ Гц, 2H), 2.48-2.42 (м, 2H), 1.78-1.71 (м, 2H). ЯМР ^{13}C (δ , м.д., 125 МГц, CDCl_3): 137.54, 132.09, 129.47, 128.75, 128.20, 126.61, 62.34, 32.84, 24.91. MS (MALDI TOF) m/z 162.23 $[\text{M}]^+$.

Методика синтеза тетрагидропирановых эфиров 4a-d. К раствору 12 ммоль спиртов 3a-d и 3,4-дигидропирана (1.048 г, 10.0 ммоль) при 0 °С прикапывали 0.012 мл концентрированной HCl. Реакционную смесь перемешивали в течение 18 ч при комнатной температуре (20–22 °С), затем добавили 0.022 г твердого КОН и перемешивали при комнатной температуре в течение 15 мин. Далее реакционную массу фильтровали и продукты реакции хроматографировали на колонке (SiO_2 , элюент – петролейный эфир – EtOAc (5:1)).

(Z)-2-(нон-4-ен-1-илокси)тетрагидро-2H-пиран (4a). Выход 97%. $R_f = 0.70$. Найдено, %: С 74.22, Н 11.53, $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 74.29, Н 11.58. ЯМР ^1H (δ , м.д., 500 МГц, CDCl_3): 5.34-5.31 (м, 2H), 4.53 (т, $J = 6.7$ Гц, 1H), 3.85-3.32 (м, 4H), 2.16-2.11 (м, 4H), 2.13-1.97 (м, 4H), 1.83-1.45 (м, 4H), 1.36-1.32 (д, $J = 18.3$ Гц, 4H), 0.86 (т, $J = 6.6$ Гц, 3H). ЯМР ^{13}C (δ , м.д., 125 МГц, CDCl_3): 130.35, 128.91, 98.69, 66.84, 62.07, 31.86, 30.70, 29.74, 26.83, 25.49, 23.79, 22.28, 19.55, 13.88. MS (MALDI TOF) m/z 226.36 $[\text{M}]^+$.

(Z)-2-(тетрадец-4-ен-1-илокси)тетрагидро-2H-пиран (4b). Выход 98%. $R_f = 0.71$. Найдено, %: С 76.99, Н 12.26, $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 76.97, Н 12.24. ЯМР ^1H (δ , м.д., 500 МГц, CDCl_3): 5.35-5.23 (м, 2H), 4.51 (т, $J = 6.7$ Гц, 1H), 3.83-3.29 (м, 4H), 2.14-1.94 (м, 4H), 1.83-1.73 (м, 6H), 1.67-1.42 (м, 6H), 1.30-1.22 (д, $J = 18.3$ Гц, 10H), 0.83 (т, $J = 6.6$ Гц, 3H). ЯМР ^{13}C (δ , м.д., 125 МГц, CDCl_3): 130.34, 128.85, 98.58, 98.51, 66.74, 61.90, 31.86, 30.67, 29.73, 29.68, 29.57, 29.52, 29.30, 29.27, 27.12, 25.50, 23.79, 22.61, 19.49, 13.96. MS (MALDI TOF) m/z 296.49 $[\text{M}]^+$.

(Z)-2-(геникоз-4-ен-1-илокси)тетрагидро-2H-пиран (4с). Выход 97 %. $R_f = 0.71$. Найдено, %:

С 79.12, Н 12.77, $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 79.10, Н 12.78. ЯМР ^1H (δ , м.д., 500 МГц, CDCl_3): 5.40-5.33 (м, 2H), 4.58 (т, $J = 6.7$ Гц, 1H), 3.90-3.37 (м, 4H), 2.16-2.00 (м, 4H), 1.67-1.51 (м, 6H), 1.35-1.25 (м, 30H), 0.88 (т, $J = 6.6$ Гц, 3H). ЯМР ^{13}C (δ , м.д., 125 МГц, CDCl_3): 130.49, 128.93, 128.90, 98.76, 66.93, 62.17, 31.94, 30.76, 29.79, 29.71, 29.67, 29.58, 29.38, 29.35, 27.21, 25.53, 23.85, 22.69, 19.62, 14.08. MS (MALDI TOF) m/z 394.67 $[\text{M}]^+$.

(Z)-2-((5-фенилпент-4-ен-1-ил)окси)тетрагидро-2H-пиран (4d). Выход 98%. $R_f = 0.72$. Найдено, %: С 78.05, Н 9.03, $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 78.01, Н 9.00. ЯМР ^1H (δ , м.д., 500 МГц, CDCl_3): 7.39-7.23 (м, 5H), 6.52-6.48 (м, 1H), 5.77-5.70 (м, 1H), 4.60 (т, $J = 6.7$ Гц, 1H), 3.90-3.43 (м, 4H), 2.55-2.48 (м, 2H), 1.87-1.49 (м, 8H). ЯМР ^{13}C (δ , м.д., 125 МГц, CDCl_3): 137.67, 132.30, 129.41, 128.81, 128.13, 126.53, 98.75, 66.75, 62.07, 30.76, 30.07, 25.59, 25.35, 19.57. MS (MALDI TOF) m/z 246.34 $[\text{M}]^+$.

Методика синтеза циклопропансодержащих спиртов 5a-d. В стеклянном реакторе в атмосфере сухого аргона при перемешивании к раствору 2 ммоль 4a-d 0.48 мл, 6 ммоль CH_2I_2 в 5 мл CH_2Cl_2 добавили Et_3Al (0.9 мл, 6 ммоль) при 0 °С. Температуру реакционной смеси повышали до комнатной (20–22 °С) и перемешивали 6 ч. Затем реакционную смесь разбавили 5 мл CH_2Cl_2 и при охлаждении в ледяной бане прибавляли по каплям 3 мл H_2O . Реакционную массу экстрагировали диэтиловым эфиром (3×5 мл), экстракт сушили над MgSO_4 , растворитель упаривали, остаток хроматографировали на колонке (SiO_2 , элюент – петролейный эфир – EtOAc (20:1)).

3-(2-бутилциклопропил)пропан-1-ол (5a). Выход 86%. $R_f = 0.42$. Найдено, %: С 76.81, Н 12.88, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$. Вычислено, %: С 76.86, Н 12.86. ЯМР ^1H (δ , м.д., 500 МГц, CDCl_3): 3.60 (т, $J = 6.6$ Гц, 1H), 1.66-1.59 (м, 4H), 1.49-1.10 (м, 8H), 0.85 (т, $J = 6.6$ Гц, 3H), 0.64-0.60 (д, 2H), 0.57-0.53 (м, 1H), -0.35 (кв, $J = 9.3$ Гц, $J = 4.9$ Гц, 1H). ЯМР ^{13}C (δ , м.д., 125 МГц, CDCl_3): 62.52, 33.14, 32.36, 28.28, 24.91, 22.59, 15.74, 15.41, 14.03, 10.86. MS (MALDI TOF) m/z 156.27 $[\text{M}]^+$.

3-(2-нонилциклопропил)пропан-1-ол (5b). Выход 87%. $R_f = 0.41$. Найдено, %: С 79.56, Н 13.38, $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}$. Вычислено, %: С 79.58, Н 13.36. ЯМР ^1H (δ , м.д., 500 МГц, CDCl_3): 3.74 (т, $J = 6.6$ Гц, 1H), 1.76-1.68 (м, 8H), 1.45-1.17 (м, 14H), 0.90 (т, $J = 6.6$ Гц, 3H), 0.76-0.71 (д, 2H), 0.67-0.63 (м, 1H), -0.22 (кв, $J = 9.3$ Гц, $J = 4.9$ Гц, 1H). ЯМР ^{13}C (δ , м.д., 125 МГц, CDCl_3): 63.55, 31.92, 31.77, 30.03, 29.30, 28.86, 22.68, 15.16, 14.10, 12.13, 10.57. MS (MALDI TOF) m/z 226.40 $[\text{M}]^+$.

3-(2-гексадецилциклопропил)пропан-1-ол (5с). Выход 88%. $R_f = 0.41$. Найдено, %: С 81.41, Н 13.66, $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}$. Вычислено, %: С 79.58, Н 13.36. ЯМР ^1H (δ , м.д., 500 МГц, CDCl_3): 3.66 (т, $J = 6.6$ Гц, 1H), 1.71-1.62 (м, 12H), 1.47-1.12 (м, 14H), 0.88

(т, $J = 6.6$ Гц, 3H), 0.71-0.69 (д, 2H), 0.65-0.57 (м, 1H), -0.29 (кв, $J = 9.3$ Гц, $J = 4.9$ Гц, 1H). ЯМР ^{13}C (δ , м.д., 125 МГц, CDCl_3): 62.70, 33.21, 31.94, 30.21, 29.76, 29.73, 29.68, 29.38, 28.68, 24.96, 22.68, 15.85, 15.46, 14.06, 10.95. MS (MALDI TOF) m/z 324.58 $[\text{M}]^+$.

3-(2-фенилциклопропил)пропан-1-ол (5d). Выход 89%. $R_f = 0.40$. Найдено, %: С 81.78, Н 9.14, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$. Вычислено, %: С 81.77, Н 9.15. ЯМР ^1H (δ , м.д., 500 МГц, CDCl_3): 7.39-7.19 (м, 5H), 3.51 (т, $J = 6.6$ Гц, 2H), 1.64-1.49 (м, 2H), 1.26-1.19 (м, 1H), 1.14-1.00 (м, 2H), 0.78-0.71 (д, 1H), 0.72 (кв, $J = 9.3$ Гц, $J = 4.9$ Гц, 2H). ЯМР ^{13}C (δ , м.д., 125 МГц, CDCl_3): 139.41, 128.77, 127.92, 125.69, 62.49, 32.86, 24.95, 21.11, 18.85, 9.66. MS (MALDI TOF) m/z 176.25 $[\text{M}]^+$.

Методика окисления циклопропансодержащих спиртов 5a-d до кислот 6a-d. К 1.76 ммоль циклопропансодержащего спирта 5a-d при комнатной температуре добавили раствор 1.698 г (4.48 ммоль) пиридинийдихромата в 6.8 мл ДМФА, после чего реакционную смесь перемешивали еще 6 ч при комнатной температуре (20–22 °С). Затем добавили 55 мл H_2O и экстрагировали этилацетатом (3×15 мл). Экстракт сушили над MgSO_4 , растворитель упаривали и продукт реакции выделяли методом колоночной хроматографии (SiO_2 , элюент – петролейный эфир– EtOAc (10:1)).

3-(2-бутилциклопропил)пропановая кислота (6a). Выход 82%. $R_f = 0.42$. Найдено, %: С 70.57, Н 10.68, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 70.55, Н 10.66. ЯМР ^1H (δ , м.д., 500 МГц, CDCl_3): 2.48 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H), 1.80-1.50 (м, 4H), 1.41-1.19 (м, 6H), 0.92 (т, $J = 6.6$ Гц, 3H), 0.75-0.62 (д, 2H), -0.22 (кв, $J = 10.0$ Гц, $J =$

5.2 Гц, 1H). ЯМР ^{13}C (δ , м.д., 125 МГц, CDCl_3): 179.95, 34.57, 32.36, 28.25, 24.13, 22.63, 15.97, 15.13, 14.12, 10.78. MS (MALDI TOF) m/z 170.25 $[\text{M}]^+$.

3-(2-нонилциклопропил)пропановая кислота (6b). Выход 83%. $R_f = 0.41$. Найдено, %: С 74.92, Н 11.73, $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 74.95, Н 11.74. ЯМР ^1H (δ , м.д., 500 МГц, CDCl_3): 2.48 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H), 1.83-1.50 (м, 10H), 1.41-1.17 (м, 10H), 0.91 (т, $J = 6.6$ Гц, 3H), 0.76-0.61 (д, 2H), -0.23 (кв, $J = 10.0$ Гц, $J = 5.2$ Гц, 1H). ЯМР ^{13}C (δ , м.д., 125 МГц, CDCl_3): 180.02, 34.57, 31.93, 30.15, 29.71, 29.65, 29.36, 28.58, 24.12, 22.70, 16.00, 15.13, 14.12, 10.79. MS (MALDI TOF) m/z 240.38 $[\text{M}]^+$.

3-(2-гексадецилпропил)пропановая кислота (6c). Выход 84%. $R_f = 0.41$. Найдено, %: С 78.05, Н 12.50, $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 74.95; Н 11.74. ЯМР ^1H (δ , м.д., 500 МГц, CDCl_3): 2.48 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H), 1.87-1.74 (м, 12H), 1.42-1.18 (м, 20H), 0.91 (т, $J = 6.6$ Гц, 3H), 0.77-0.64 (д, 2H), -0.23 (кв, $J = 10.0$ Гц, $J = 5.2$ Гц, 1H). ЯМР ^{13}C (δ , м.д., 125 МГц, CDCl_3): 180.59, 31.96, 30.18, 29.74, 29.70, 29.66, 29.40, 28.60, 24.12, 22.72, 16.01, 15.14, 14.11, 10.79. MS (MALDI TOF) m/z 338.57 $[\text{M}]^+$.

3-(2-фенилциклопропил)пропановая кислота (6d). Выход 86%. $R_f = 0.40$. Найдено, %: С 75.78, Н 7.40, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 75.76, Н 7.42. ЯМР ^1H (δ , м.д., 500 МГц, CDCl_3): 7.32-7.20 (м, 5H), 2.32 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H), 1.51-1.46 (м, 1H), 1.38-1.26 (м, 2H), 1.21-1.17 (м, 1H). ЯМР ^{13}C (δ , м.д., 125 МГц, CDCl_3): 179.79, 138.73, 128.97, 128.02, 125.88, 33.63, 23.94, 21.05, 18.12, 9.38. MS (MALDI TOF) m/z 190.24 $[\text{M}]^+$.

Литература

1. Alvarez-Curto E., Milligan G. Metabolism meets immunity: The role of free fatty acid receptors in the immune system. // *Biochem. Pharmacol.* – 2016. – V.114. – Pp.3-13.
2. Macmillan J.B., Molinski T.F. Majusculoic acid, a brominated cyclopropyl fatty acid from a marine cyanobacterial mat assemblage. // *J. Nat. Prod.* – 2005. – V.68. – Pp.604-606.
3. Sitachitta N., Gerwick W.H. Grenadadiene and grenadamide, cyclopropyl-containing fatty acid metabolites from the marine cyanobacterium *Lyngbya majuscula* // *J.Nat.Prod.* – 1998. – V.61, №5. – Pp.681-684.
4. Jerhaoui S., Poutree P., Djukic J.-P., Wencel-Delord J., Colbert F. Stereospecific C–H activation as a key step for the asymmetric synthesis of various biologically active cyclopropanes // *Org. Chem. Front.* – 2018. – V.5. – Pp.409-414.
5. Дьяконов В. А., Макаров А. А., Андреев Е. Н., Джемилева Л. У., Макарова Э. Х., Халилов Л. М., Джемилев У. М. Реакция каталитического циклоалюминирования 1,2-диенов в полном синтезе природных грендамида и лингбиоевой кислоты // *Известия Академии наук. Серия химическая.* – 2020. – №2. – С.386-389.
6. Kadikova R. N., Ramazanov I. R., Zosim T. P., Yaroslavova A. V., Dzhemilev U. M. The synthesis of cyclopropyl amines and cyclopropanols by the reaction of enamines and trimethylsilyl enol ethers with CH_2I_2 and Et_3Al // *Tetrahedron.* – 2015. – V.71, №21. – Pp.3290-3295.

References

1. Alvarez-Curto E., Milligan G. [Metabolism meets immunity: The role of free fatty acid receptors in the immune system]. *Biochem. Pharmacol.*, 2016, vol.114, pp. 3-13.
2. Macmillan J.B., Molinski T.F. [Majusculoic acid, a brominated cyclopropyl fatty acid from a marine cyanobacterial mat assemblage]. *J. Nat. Prod.*, 2005, vol.68, pp.604-606.
3. Sitachitta N., Gerwick W. H. [Grenadadiene and grenadamide, cyclopropyl-containing fatty acid metabolites from the marine cyanobacterium *Lyngbya majuscula*]. *J.Nat.Prod.*, 1998, vol.61, no.5, pp.681-684.
4. Jerhaoui S., Poutree P., Djukic J.-P., Wencel-Delord J., Colbert F. [Stereospecific C–H activation as a key step for the asymmetric synthesis of various biologically active cyclopropanes]. *Org. Chem. Front.*, 2018, vol.5, pp.409-414.
5. Dyakonov V.A., Makarov A.A., Andreev E.N., Makarova E.K., Dzhemileva L.U., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. [Catalytic cycloaluminum of 1,2-dienes in the total synthesis of natural grenadamide and lyngbyoic acid]. *Russian Chemical Bulletin*, 2020, vol.69, no.2, pp.386-389.
6. Kadikova R. N., Ramazanov I. R., Zosim T. P., Yaroslavova A. V., Dzhemilev U. M. [The synthesis of cyclopropyl amines and cyclopropanols by the reaction of enamines and trimethylsilyl enol ethers with CH_2I_2 and Et_3Al]. *Tetrahedron*, 2015, vol. 71, no.21, pp.3290-3295.

Д. А. Ялашкин (магистрант), Р. М. Ибрагимова (магистрант), А. Т. Зайнашев (к.х.н., доц.),
А. В. Зорин (к.х.н., доц.), Л. Н. Зорина (к.х.н., доц.)*

СИНТЕЗ РАЦЕМИЧЕСКИХ ЭФИРОВ 3-АРИЛ-3-ОКСИЗАМЕЩЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

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

D. A. Yalashkin, R. M. Ibragimova, A. T. Zaynashev, A. V. Zorin, L. N. Zorina

SYNTHESIS OF RACEMIC ESTERS OF 3-ARYL-3-OXY-SUBSTITUTED CARBOXYLIC ACIDS

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; ph. (347)2431935, e-mail: z.albert.t@mail.ru

Рацемические этил 3-(4-метоксифенил)-3-оксипропаноат и этил 3-(2,4-диметоксифенил)-3-оксипропаноат синтезировали путем взаимодействия этил 2-бромцинкацетата, полученного из этил бромацетата в присутствии цинка, с 4-метоксибенальдегидом (или 2,4-диметоксибенальдегидом) при кипячении в абсолютизированном ТГФ в атмосфере аргона с выходами 85–93 %. Образование рацемических 3-окси-3-арилзамещенных эфиров в реакции Реформатского протекает эффективнее с 4-метоксибенальдегидом по сравнению с 2,4-диметоксибенальдегидом.

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

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

3-Оксиэфиры являются важными синтонами многочисленных фармацевтических препаратов: β -лактамов антибиотиков, флуоксетина, ингибитора НМГCoA-редуктазы и дигидрокаваина и др.¹. Хиральные 3-оксикарбоновые кислоты часто встречаются в поликетидовых и природных соединениях, таких как амфотерицин В, тилозин, розарамидин и гапалозин², поэтому разработка эффективных методик синтеза энантиомерно чистых 3-оксикарбоновых кислот и их эфиров имеет практическое значение.

Ранее нами были получены рацемические 3-оксикарбоновые кислоты и их эфиры взаимо-

Racemic ethyl 3-(4-methoxyphenyl)-3-hydroxypropanoate and ethyl 3-(2,4-dimethoxyphenyl)-3-hydroxypropanoate were synthesized by reaction of ethyl 2-bromozinc acetate, obtained from ethyl bromoacetate in the presence of zinc with 4-methoxybenzaldehyde (or 2,4-dimethoxybenzaldehyde) when boiled in absolute THF under argon with yields of 85–93 %. The formation of racemic 3-hydroxy-3-aryl-substituted esters in the Reformatsky reaction proceeds more efficiently with 4-methoxybenzaldehyde compared to 2,4-dimethoxybenzaldehyde.

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

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

действием литиевых и цинковых енолятов с различными альдегидами³, а также осуществлен синтез рацемических 3-оксиэфиров путем восстановления 2,2-диметил-⁴, 2-алкил-⁵ и 3-фенилзамещенных 3-оксоэфиров⁶ борогидридом натрия, которые могут быть использованы в качестве образцов для идентификации энантиомеров, полученных при стереонаправленном биовосстановлении 3-оксоэфиров, методом энантиоселективной газожидкостной хроматографии.

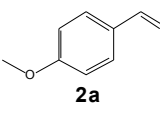
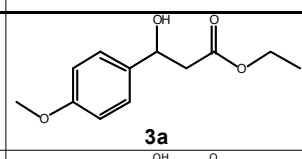
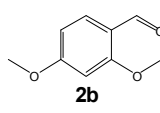
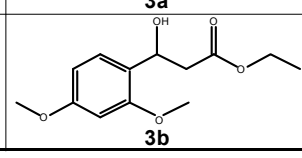
В данной работе для получения рацемических 3-оксикарбоновых кислот и их эфиров использовалась реакция Реформатского α -галогенированных сложных эфиров с замещенными бенальдегидами в присутствии цинка⁷.

Дата поступления 03.08.23

Синтез рацемических этил-3-(4-метоксифенил)-3-оксипропаноата (**3a**) и этил-3-(2,4-диметоксифенил)-3-оксипропаноата (**3b**) осуществляли по методике ⁸ путем взаимодействия этил-2-бромцеттата, полученного из этил-2-бромацеттата (**1**) в присутствии цинка, с 4-метоксибензальдегидом (**2a**) [или 2,4-диметоксибензальдегидом (**2b**)] при кипячении с обратным холодильником в абсолютном ТГФ в инертной атмосфере (аргон) при мольном соотношении реагентов (**1**):(**2a,b**) = 1:1 (табл.).

Таблица

Выходы этиловых эфиров рацемических 3-оксикислот **3a,b при взаимодействии* этил бромацеттата (**1**) с альдегидами **2a,b****

Альдегид	Продукт реакции	Выход, % от теор.
 2a	 3a	93
 2b	 3b	85

* $T = 65^{\circ}\text{C}$; растворитель – ТГФ; $\tau = 2$ ч, инертная атмосфера – Ar, мольное соотношение (**2**):(**3**) = 1:1.

Эфиры 3-оксикарбоновых кислот **3a,b** были выделены из реакционной смеси экстракцией эфиром и идентифицированы с использованием методов ЯМР ¹H-, ¹³C-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии (ХМС).

Реакция этил бромацеттата (**1**) с альдегидом **2a** протекает более эффективно, чем с альдегидом **2b** (табл.).

Таким образом, осуществлен синтез рацемических эфиров 3-арилзамещенных 3-оксикарбоновых кислот для их дальнейшего кинетического разделения на индивидуальные энантиомеры.

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 анализы проводили на хроматомасс-спектрометре GCMS-QP2010S Shimadzu (элект-

ронная 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 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 также смесь 0.0108 моль этил бромацеттата (**1**) и 0.0072 моль альдегида **2a,b**. Для инициирования 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 слабодокислым раствором HCl, экстракции этилацетатом (2×25 мл) и упаривания при пониженном давлении получали продукты **3a,b**, которые анализировали методами ХМС, ЯМР ¹H- и ¹³C-спектроскопии.

Этил 3-(4-метоксифенил)-3-оксипропаноат (3a**).** Спектр ЯМР ¹H (в CDCl₃, δ , м.д.): 1.26 т (3H, CH₃), 2.65-2.79 м (2H, CH₂), 3.79 с (3H, OCH₃), 4.17 к (2H, OCH₂, J 7,25), 5.06-5.10 м (1H, CHOH), 6.85-6.91 м (2H, CH_{Ar}), 7.24-7.31 м (2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C (в CDCl₃, δ , м.д.): 14,15 (1C, CH₃), 43.34 (1C, CH₂), 55.28 (1C, OCH₃), 60.84 (1C, OCH₂), 69.99 (1C, CHOH), 113.92 (2C CH_{Ar}), 126.98 (2C, CH_{Ar}), 134.73 (1C, CH_{Ar}), 159.21 (1C, C_{Ar}), 172.44 (1C, C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): $[M]^+$ 224 (9), 206 (8), 161(12), 138(9), 137 (100), 135 (20), 134 (13), 109 (26), 94 (13), 77 (17).

Этил 3-(2,4-диметоксифенил)-3-оксипропаноат (3b**).** Спектр ЯМР ¹H (в CDCl₃, δ , м.д.): 0.75-1.75 м (3H, CH₃), 2,60 с (2H, CH₂), 3.65 с (3H, OCH₃), 3.80 с (3H, OCH₃), 4.21-4.25 к (2H, OCH₂), 4.95 с (1H, CHOH), 6.40-6.48 м (2H, CH_{Ar}), 7.40-7.42 д (1H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C (в CDCl₃, δ , м.д.): 14.11 (1C, CH₃), 44.80 (1C, CH₂), 55.15 (1C, OCH₃), 55.54 (1C, OCH₃), 60.70 (1C, OCH₂), 64.72 (1C, CH), 98.40 (1C, CH_{Ar}), 108.69 (1C, CH_{Ar}), 121.97 (1C, C_{Ar}), 130.48 (1C, CH_{Ar}), 158.78 (1C, C_{Ar}), 159.13 (1C, C_{Ar}), 172.03 (1C, C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): $[M]^+$ 236 (72), 191 (71), 177 (39), 164 (41), 149 (100), 148 (53), 133 (57), 121 (62), 77 (66), 63 (35).

Литература

1. Spino C., Mayes N., Desfosses H. Enantioselective synthesis of (+)- and (–)-dihydrokawain // *Tetrahedron Lett.* – 1996. – V.37. – Pp.6503-6506.
2. Nicolaou K. C., Chakraborty T. K., Ogawa Y., Daines R. A., Simpkins N. S., Furst G. T. J. Chemistry of amphotericin B. Degradation studies and preparation of amphoteronolide B // *Am. Chem. Soc.* – 1988. – V.110, №14. – Pp.4660-4672.
3. Блохина Ю. С., Ялашкин Д. А., Зайнашев А. Т., Зорин А. В., Зорина Л. Н. Синтез рацемических 3-оксикарбоновых кислот и их эфиров // *Баш. хим. ж.* – 2022. – Т.29, №4. – С.5-9.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. Choppin S., Ferreira-Medeiros L., Barbarotto M., Colobert F. Recent advances in the diastereoselective Reformatsky-type reaction // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V.42. – Pp.937-949.
8. Несмеянов А.Н., Кочешков К.А. Методы элементоорганической химии (цинк, кадмий). – М.: Наука, 1964. – С.233.

References

1. Spino C., Mayes N., Desfosses H. [Enantioselective synthesis of (+)- and (–)-dihydrokawain]. *Tetrahedron Lett.*, 1996, vol.37, pp.6503-6506.
2. Nicolaou K. C., Chakraborty T. K., Ogawa Y., Daines R. A., Simpkins N. S., Furst G. T. J. [Chemistry of amphotericin B. Degradation studies and preparation of amphoteronolide B]. *Am. Chem. Soc.*, 1988, vol.110, pp.4660-4672.
3. Blokhina Yu. S., Yalashkin D. A., Zainashev A. T., Zorin A. V., Zorina L. N. *Sintez ratsemicheskikh 3-oksikarbonovykh kislot i ikh efirov* [Synthesis of racemic 3-hydroxycarboxylic acids and their esters]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2022, vol.29, no.4, pp.5-9.
4. Tlyamova I. R., Zaynashev A. T., Zorin A. V., Zorina L. N. *Sintez ratsemicheskikh α,α -dimetilzameshennykh efirov β -oksikarbonovykh kislot* [Synthesis of racemic α,α -dimethyl-substituted esters of β -hydroxycarboxylic acids]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2018, vol.25, no.1, pp.83-89.
5. Gorbato P.D., Azderkhanova G.S., Zaynashev A.T., Zorin A.V., Zorina L.N. *Sintez ratsemicheskikh 2-alkilzameshennykh 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.
6. Nuriev R.I., Blokhina Iu.S., Zaynashev A.T., Zorin A.V., Zorina L.N. *Sintez ratsemicheskikh 2-alkilzameshennykh 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.
7. Choppin S., Ferreira-Medeiros L., Barbarotto M., Colobert F. [Recent advances in the diastereoselective Reformatsky-type reaction]. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, vol.42, pp.937-949.
8. Nesmeyanov A. N., Kocheshkov K. A. *Metody elementoorganicheskoy khimii (tsink, kadmiy)* [Methods of organoelement chemistry (zinc, cadmium)]. Moscow, Nauka Publ., 1964, 464 p.

Р. Р. Саяхов (м.н.с.), Н. И. Медведева (к.х.н., с.н.с.), М. П. Яковлева (д.х.н., доц., в.н.с.),
В. А. Выдрина (к.х.н., с.н.с.), Т. Р. Нугуманов (к.х.н., н.с.),
И. С. Назаров (к.х.н., н.с.), Н. М. Ишмуратова (к.х.н., д.с.-х.н., в.н.с.)

ХЕМОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ НОР-О-ФОРМИЛЬНЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕТУЛИНА

Уфимский институт химии УФИЦ РАН, лаборатория биорегуляторов насекомых
450054, г. Уфа, пр. Октября 71; e-mail: insect@anrb.ru

R. R. Sayakhov, N. I. Medvedeva, M. P. Yakovleva, V. A. Vydrina,
T. R. Nugumanov, I. S. Nazarov, N. M. Ishmuratova

CHEMOSELECTIVE SYNTHESIS OF NOR-O-FORMYL NITROGEN-CONTAINING DERIVATIVES OF BETULIN

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

Исследовано химическое поведение производных лупанового типа 2,17-дициано-3,4-секо-4(23), 20(29)-лупадиена и 3-А-гомо-3-А-аза-3-оксо-17-циано-20(29)-лупена, содержащих в структурах изопропенильные фрагменты, в реакции с большим избытком (75 моль-экв.) надмуравьиной кислоты в хлористом метиле при комнатной температуре и показано, что данная окислительная система ($\text{HCOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ в CH_2Cl_2) эффективно и хемоселективно расщепляет вышеназванные субстраты с образованием соответствующих нор-О-формильных азотсодержащих производных бетулина.

Ключевые слова: бетулин; нитрильные, лактамные, нор-О-формильные производные бетулина; система надмуравьиная кислота–хлористый метилен.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы РАН по теме «Направленный синтез низкомолекулярных биорегуляторов на основе селективных превращений липидов, терпеноидов и стероидов» (№ государственной регистрации 122031400275-1) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Уфимского института химии РАН и Регионального центра коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН.

В последние десятилетия множество обладающих значительным спектром биологической активности лупановых тритерпеноидов было химически преобразовано для улучшения их биодоступности и свойств, а также для увеличения тера-

The chemical behavior of lupane-type derivatives – 2,17-dicyano-3,4-seco-4(23),20(29)-lupadiene and 3-A-homo-3-A-aza-3-oxo-17-cyano-20(29)-lupene, containing isopropenyl fragments in the structures, in a reaction with a large excess (75 mol-equiv.) of performic acid in methylene chloride at room temperature and it was shown that this oxidation system ($\text{HCOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ in CH_2Cl_2) is effective and chemoselective cleaves the above-mentioned substrates to form the corresponding nor-O-formyl nitrogen-containing derivatives of betulin.

Key words: betulin; nitrile, lactam, nor-O-formyl derivatives of betulin; performic acid–methylene chloride system.

The work was carried out with financial support from the RAS program on the topic «Targeted synthesis of low-molecular bioregulators based on selective transformations of lipids, terpenoids and steroids» (state registration number 122031400275-1) using the equipment of the Center for Collective Use «Chemistry» of the Ufa Institute of Chemistry of the RAS and the Regional Center for Collective Use «Agidel» of the Ufa Federal Research Center of the RAS.

певтического и/или защитного действия¹. К ним относятся, в частности, проявившие важные фармакологические свойства А-секо-производное (2,17-дициано-3,4-секо-4(23),20(28)-лупадиен) **1** и 3-А-гомо-3-А-аза-3-оксо-17-циано-20(29)-лупен **2**, которые ранее получали из 3,28-диоксиминобетулина **3** перегруппировкой Бекмана под

Дата поступления 05.06.23

действием хлористого тионила в диоксане ², паратолуолсульфохлорида в кипящем пиридине ³, пятиокиси фосфора в кипящем хлороформе ⁴.

К тому же ⁵, формиат аллобетулина и диформиат бетулина являются хорошими антиоксидантами: в 3 и 2 раза соответственно активнее в сравнении с самим бетулином и в 2.5 и 1.7 раза по сравнению с широко известным антиоксидантом Тролокс. Таким образом, введение формильной функции в структуру бетулина значительно увеличивает его антиоксидантную активность, причем не из-за присутствия изопропенильной группы, поскольку 3,28-диформиат бетулина менее активен, чем формиат аллобетулина.

Нами было высказано предположение, что введение формильной функции в молекулу производных бетулина, в том числе азотсодержащих **1** и **2**, будет способствовать проявлению антиоксидантной активности. При этом учитывалось, что последняя для 29-нор-20-О-формильных производных бетулина не определялась.

В недавно опубликованной нами обзорной статье ⁶ описано поведение содержащих изопропенильный фрагмент бетулина и его производных (моно- и диацетат бетулина, бетулиновая кислота, ее сложные эфиры и нитрилы) под действием различных органических надкислот, главным образом мета-хлорнадбензойной. Показано, что при взаимодействии с ними дегградация до 29-норпроизводных является преобладающей реакцией, причем для селективного синтеза отдельных производных (нор-кетон и формиатов, кислот, как продуктов терминального окисления) требуется тщательный подбор условий: надкислоты, растворителя, добавок и температуры. Также отмечено, что описан лишь один пример ⁷ окисления диацетата бетулина **4**, при комнатной температуре избытком (25 моль-экв.) надмуравьиной кислоты в хлороформе. После колоночной хроматографии на Al_2O_3 получен с выходом 47% 20-гидрокси-3 β ,28-диацетокси-29-нор-лупан **5**, образующийся, скорее всего, через промежуточный формиат **6**. Также зафиксировано образование небольшого количества (3%) нор-кетона **7** и около 40% изомерных кислот **8**. Итак, в данном процессе хемоселективность была невысокой и выход формиата **6** не превышал 50% (схема 1).

В этой же работе для олеонановых производных описано окисление секо-нитрила аллобетулина **9** избытком (25 моль-экв.) надмуравьиной кислоты в хлороформе, в результате чего была выделена смесь формильного производного **10** и нор-кетона **11** с общим выходом 64% (схема 2). В индивидуальном виде соединения **10** и **11** охарактеризованы не были.

Целью данной работы являлось увеличение хемоселективности действия реагента – надмуравьиной кислоты – на примерах окисления динитрильного **1** и лактамнитрильного **2** производных бетулина. По нашему мнению, этого можно было достичь заменой растворителя (хлороформа на хлористый метилен) и применением повышенных количеств (примерно в 3 раза) реагента. Действительно, наши предположения оправдались.

Так, окисление соединения **1** большим избытком (75 моль-экв.) надмуравьиной кислоты в CH_2Cl_2 при комнатной температуре привело после хроматографической очистки к целевому моноформиату **12** с выходом 80% (схема 3). В то же время, окисление динитрила **2**, содержащего два изопропенильных фрагмента, протекало более сложно, и выход диформиата **13** составил после хроматографической очистки лишь 68%. Отмечаем, что в спектрах ЯМР 1H и ^{13}C «сырого» продукта **13** до очистки колоночной хроматографией наблюдались сигналы малой интенсивности при $\delta_{206.02}$ м.д. (С-3) и $\delta_{209.80}$ м.д. (С-20) м.д. соответственно, свидетельствующие об образовании нор-карбонильных фрагментов.

Для формиата **13** были зарегистрированы 2D-корреляционные ЯМР спектры с полным отнесением сигналов протонов и атомов углерода. Так, в спектре НМВС соединения **13** сигналы протонов О-формильной группы Н-24 ($\delta_H 7.95$ м.д.) ($\delta_H 8.01$ м.д.) и Н-29 ($\delta_H 8.05$ м.д.) ($\delta_H 8.10$ м.д.) взаимодействуют с сигналами третичных атомов углерода С-4 ($\delta_C 71.18$ м.д.) ($\delta_C 71.88$) и С-20 ($\delta_C 70.13$ м.д.) ($\delta_C 70.77$ м.д.). Одновременно, протоны, принадлежащие С-4 ($\delta_H 5.12-5.24$ м.д.) и С-20 ($\delta_H 5.12-5.24$ м.д.) содержат кросс-пики с сигналами атомов углерода формиатных групп С-24 ($\delta_C 160.13$ м.д.) ($\delta_C 160.56$) и С-29 ($\delta_C 160.45$ м.д.) ($\delta_C 161.03$ м.д.). Протон при С-2 ($\delta_H 2.17$ м.д.) в спектре НМВС показывает кросс-пик с атомом углерода С-3 нитрильной группы при $\delta_C 120.08$ м.д., а протон при С-18 ($\delta_H 2.06$ м.д.) – с атомом углерода С-28 нитрильной группы при $\delta_C 123.26$ м.д.

Отмечаем, что образующийся при окислительном расщеплении изопропенильной группы новый стереоцентр имеет *R,S*-конфигурацию с равным соотношением диастереоизомеров, что согласуется с известными данными для окисления диацетата бетулина надмуравьиной кислотой в хлороформе ⁷.

Таким образом, нами установлено, что азотсодержащие производные бетулина (2,17-дициано-3,4-секо-4(23),20(29)-лупадиен и 3-А-гомо-3-А-аза-3-оксо-17-циано-20(29)-лупен), содержащиеся в молекулах изопропенильные фрагменты, под действием большого избытка надмуравьиной кислоты в хлористом метиле при комнатной

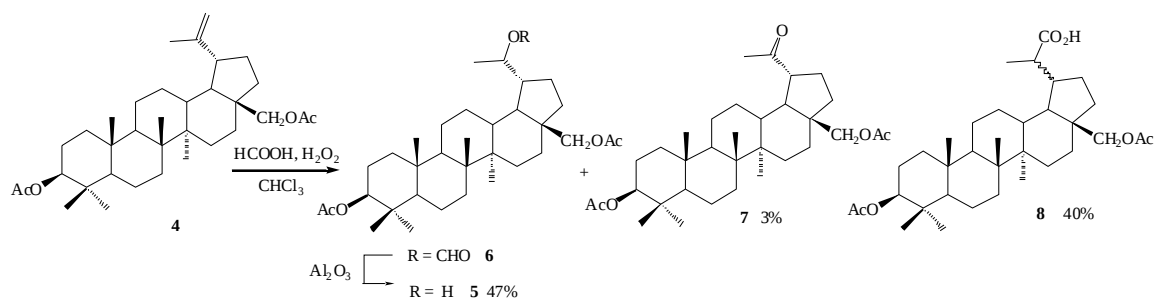


Схема 1

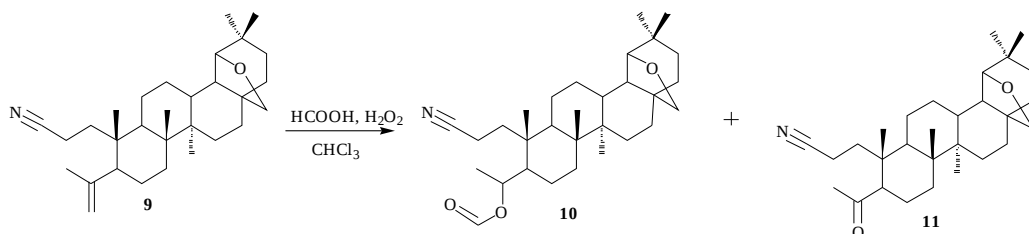


Схема 2

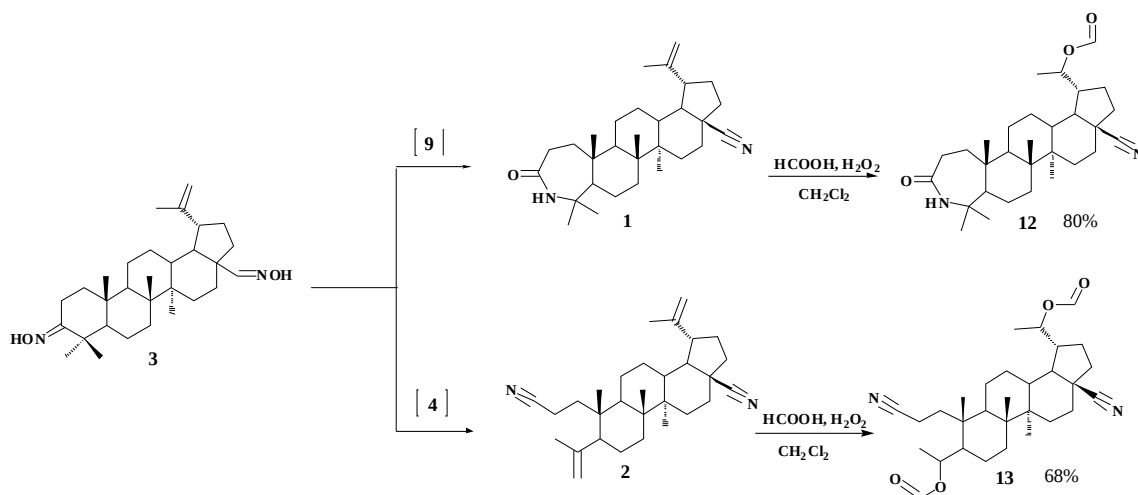


Схема 3

температуре хемоселективно окисляются в соответствующие нор-О-формильные производные бетулина.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на импульсном спектрометре Bruker Avance-III 500 MHz с рабочей частотой 500.13 МГц (^1H) и 125.47 МГц (^{13}C) с использованием 5 мм датчика с Z-градиентом РАВВО при постоянной температуре образца 298K. Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H приведены в м.д. относительно сигнала внутреннего стандарта тетраметилсилана (ТМС). С целью увеличения цифрового разрешения применялось дополнение нулями и умножение Фурье-образа спектра на экспоненциальную функцию ($\text{lb} = 0.1$ Гц для ^1H и 1 Гц для ^{13}C). Спектры ЯМР ^{13}C с подавлением по протонам были зарегистрированы при следующих условиях: спектральное

окно – 29.8 кГц, количество точек – 64K, длительность возбуждающего импульса (30°) – 3.2 мкс, релаксационная задержка – 2 с, количество проходов 512–2048. Редактирование спектров ЯМР ^{13}C проводилось на основании экспериментов DEPT-90 и DEPT-135. Масс-спектр химической ионизации при атмосферном давлении (ХИАД) образцов был получен на квадрупольном жидкостном хромато-масс-спектрометре LCMS-2010 EV (Shimadzu) (шприцевой ввод образца, раствор в ацетонитриле, элюент – ацетонитрил/вода в соотношении 95/5, скорость потока 0.1 мл/мин) в режиме регистрации положительных и отрицательных ионов при потенциале капилляра 4.5 и –3.5 кВ соответственно. Температура капилляра интерфейса 250 °C, температура нагревателя 200 °C, температура испарителя 230 °C. Скорость потока небулизирющего (распыляющего) газа (азот) 1.5 л/мин. Температуру плавления определяли на столике Кофлера. Оптическое вращение

измерено на поляриметре Perkin Elmer-141-МС. Контроль ТСХ на SiO₂ марки Sorbfil (Россия). В работе использовали 3-А-гомо-3-А-аза-3-оксо-17-циано-20(29)-лупен **1**, синтезированный согласно ⁹, ¹⁰, и 2,17-дициано-3,4-секо-4(23),20(29)-лупадиен **2**, полученный согласно ⁴, муравьиную кислоту (х.ч, ООО «АОРеахим», Россия, CAS № 64-18-6), пероксид водорода (х.ч, ООО «АОРеахим», Россия, CAS № 7722-84-1). Для проведения реакций, выделения и очистки полученных соединений применяли: хлороформ (CHCl₃) (х.ч, ООО «АОРеахим», Россия, CAS № 67-66-3), петролейный эфир 40–70 °С (ПЭ) (х.ч., АО «Экос-1», Россия, CAS № 8032-32-4), трет-бутилметилловый эфир (МТБЭ) (х.ч., АО «Экос-1», Россия, CAS № 1634-04-4), очищенные согласно стандартным методикам ¹¹.

Общая методика получения 20-формилокси-3-А-гомо-3-А-аза-3-оксо-17-циано-29-норлупана **12 и 4,20-диформилокси-2,17-дициано-3,4-секо-23,29-динорлупана **13****

К раствору 0.90 г (2.0 ммоль) 3-А-гомо-3-А-аза-3-оксо-17-циано-29-норлупана **1** или 0.43 г (1.0 ммоль) 2,17-дициано-3,4-секо-23,29-динорлупана **2** в 50 мл хлористого метилена добавляли 10 мл (12 г, 221 ммоль) 85%-ной муравьиной кислоты и 8.5 мл (75 ммоль) 30%-го H₂O₂, полученную гетерогенную смесь перемешивали в течение 2 ч при комнатной температуре, затем добавляли еще 8.5 мл 30%-го H₂O₂, размешивали еще 1 ч, по завершении реакции (контроль ТСХ) реакционную смесь выливали в 100 мл H₂O, экстрагировали 3×50 мл CHCl₃, сушили Na₂SO₄ и упаривали. Остаток хроматографировали на SiO₂ системой ПЭ-МТБЭ, 10:1 → 7:1.

Образуется рацемическая смесь *R,S*-изомеров по положению С-20. В случае соединения **13** образуется 2 новых оптических центра: положение С-4 и положение С-20. Соотношение изомеров во всех случаях 1:1.

20-Формилокси-3-А-гомо-3-А-аза-3-оксо-17-циано-29-норлупан **12. Получили 0.42 г (68%) соединения **13**.** $R_f = 0.65$ (SiO₂, ПЭ: МТБЭ 2:1). ИК-спектр см⁻¹: 1380(CO), 1480(CO), 1640(CO), 2225(CN), 2245(CN), 3000(CH), 3100. $[\alpha]_{20}^D - 145.4$ (с 0.1, CHCl₃). $T_{пл}$. 197–200 °С. Найдено, %: С 74.56, Н 9.66, N 5.83. М. м. 482.69 (C₃₀H₄₆N₂O₃). Вычислено, %: С 74.58, Н 9.68, N 5.81. Масс-спектр (ХИАД, 200 эВ), m/z ($I_{отн}$, %): 483.69 [M+H]. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), м.д. (J, Гц): 1.33-1.36 м (C1-Н), 1.74-1.77 м (C1-Н), 2.11-2.16 м (C2-Н), 2.24-2.28 м (C2-Н), 1.85-1.89 м (C5-1Н), 1.26-1.29 м (C6-1Н), 1.44-1.49 м (C6-1Н), 1.35-1.37 м (C7-2Н), 1.38-1.41 м (C9-1Н), 1.31-1.35 м (C11-1Н), 1.37-1.40 м (C11-1Н), 1.11-1.14 м (C12-1Н), 1.74-1.76 м (C12-1Н), 1.50-1.53 м (C13-1Н), 1.18-1.23 м

(C15-1Н), 1.50-1.52 м (C15-1Н), 1.47-1.51 м (C16-1Н), 1.95-1.98 м (C16-1Н), 2.62 д.д. (C18-Н, J=1.81 Гц), 3.90-4.00 уш.с. (C19-1Н), 4.79-4.82 (4.81-4.84) м (C20-1Н), 1.44-1.47 м (C21-1Н), 2.14-2.16 м (C21-1Н), 1.45-1.49 м (C22-1Н), 2.01-2.05 м (C22-1Н), 1.67 с (C23-3Н), 1.96 с (C24-3Н), 0.81 с (C25-3Н), 0.93 с (C26-3Н), 0.90 с (C27-3Н), 8.10 (8.12) с (C29-1Н), 1.14 (1.18) д (C30-3Н, J = 6.40 Гц), 5.4 уш.с. (NH-Н). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), м.д.: 34.38 (CH₂-1), 11.40 (CH₂-2), 176.08 (C-3), 46.28 (C-4), 50.41 (CH-5), 42.69 (CH₂-6), 32.71 (CH₂-7), 39.51 (C-8), 40.48 (CH-9), 42.68 (C-10), 21.43 (CH₂-11), 24.54 (CH₂-12), 48.98 (CH-13), 49.24 (C-14), 29.68 (CH₂-15), 30.92 (CH₂-16), 40.36 (CH-17), 48.58 (CH-18), 41.15 (CH-19), 77.89 (78.02) (CH-20), 29.48 (CH₂-21), 35.72 (CH-22), 22.77 (CH₃-23), 20.10 (C-24), 19.83 (CH₃-25), 14.68 (CH₃-26), 15.98 (CH₃-27), 123.26 (C-28), 160.10 (160.56) (CH-29), 14.43 (19.98) (CH₃-30).

4,20-Диформилокси-2,17-дициано-3,4-секо-23,29-динорлупан **13.** Получили 0.77 г (80%) соединения **12**, $R_f = 0.62$ (SiO₂, ПЭ: МТБЭ 1:2). ИК-спектр см⁻¹: 1280 (CO), 1380 (CO), 1480 (CO), 1638 (CO), 1658 (CO), 2226 (CN), 3000(CH). $[\alpha]_{20}^D - 67.8$ (с 0.1, CHCl₃). $T_{пл}$. 202-205 °С. Найдено, %: С 72.57, Н 9.29, N 5.63. М. м. 496.34 (C₃₀H₄₄N₂O₄). Вычислено, %: С 72.53, Н 9.27, N 5.64. Масс-спектр (ХИАД, 200 эВ), m/z ($I_{отн}$, %): 497.34 [M+H]. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), м.д. (J, Гц): 1.31-1.36 м (C1-1Н), 1.74-1.77 м (C1-1Н), 2.15-2.20 м (C2-2Н), 5.12-5.24 м (C4-1Н), 1.87-1.89 м (C5-1Н), 1.25-1.28 м (C6-1Н), 1.44-1.46 м (C6-1Н), 1.35-1.39 м (C7-2Н), 1.38-1.41 м (C9-1Н), 1.31-1.34 м (C11-1Н), 1.37-1.40 м (C11-1Н), 1.11-1.13 м (C12-1Н), 1.74-1.78 м (C12-1Н), 1.49-1.55 м (C13-Н), 1.18-1.23 м (C15-1Н), 1.48-1.54 м (C15-1Н), 1.47-1.50 м (C16-1Н), 1.96-1.99 м (C16-1Н), 2.06 д.д. (C18-Н, J = 1.81 Гц), 3.90-4.00 уш.с. (C19-1Н), 5.12-5.24 м (C20-Н), 1.48-1.51 м (C21-1Н), 2.14-2.16 м (C21-1Н), 1.47-1.50 м (C22-1Н), 2.02-2.06 м (C22-1Н), 1.13 (1.12) с (C23-Н), 7.95 (8.01) (C24-Н), 0.81 с (C25-3Н), 0.93 с (C26-3Н), 0.90 с (C27-3Н), 8.05 (8.10) с (C29-Н), 1.11 (1.15) д (C30-3Н, J = 6.4 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), м.д.: 34.38 (CH₂-1), 11.40 (CH₂-2), 120.08 (C-3), 71.18 (71.88) (CH-4), 48.41 (CH-5), 42.69 (CH₂-6), 32.71 (CH₂-7), 39.51 (C-8), 40.48 (CH-9), 42.68 (C-10), 21.43 (CH₂-11), 24.54 (CH₂-12), 48.98 (CH-13), 49.24 (C-14), 29.68 (CH₂-15), 30.92 (CH₂-16), 40.36 (CH-17), 48.58 (CH-18), 41.15 (CH-19), 70.13 (70.77) (CH-20), 29.48 (CH₂-21), 35.72 (CH₂-22), 18.47(19.03) (CH₃-23), 160.13 (160.56) (CH-24), 19.83 (CH₃-25), 14.68 (CH₃-26), 15.98 (CH₃-27), 123.26 (C-28), 160.45 (161.03) (CH-29), 14.85 (19.03) (CH₃-30).

Литература

1. Толстикова Т.Г., Сорокина И.В., Толстиков Г.А., Толстиков А.Г., Флехтер О.Б. Терпеноиды ряда лупана – биологическая активность и фармакологические перспективы. I. Природные производные лупана // Биооргани. хим.– 2006.– Т.32, №1.– С.42-55.
2. Kazakova O.B., Lopatina T.V., Baikova I.P., Zileeva Z.R., Vakhitova Y.V., Suponitsky K.Y. Synthesis, evaluation of cytotoxicity, and antimicrobial activity of A-azepano- and A-seco-3-amino-C28-aminolupanes // *Med. Chem. Res.*– 2020.– V.29, №8.– Pp.1507-1519.
3. Tolmacheva I.A., Nazarov A.V., Eroshenko D.V., Grishko V.V. Synthesis, cytotoxic evaluation, and molecular docking studies of the semi-synthetic «triterpenoid-steroid» hybrids // *Steroids*.– 2018.– V.140.– Pp.131-143.
4. Саяхов Р.Р., Медведева Н.И., Яковлева М.П., Мещерякова Е.С., Халилов Л.М., Ишмуратов Г.Ю. Молекулярная и кристаллическая структура 2,17β-дициано-3,4-секо-4(23),20(29)-лупадиена. // *ЖСХ*.– 2022.– Т.63, №12.– С.102776 (5 с.).
5. Арроуз С., Будебуз И., Парунов И., Плотников Е., Воронова О., Новый метод синтеза и антиоксидантная активность диформата бетулина и формата аллобетулина // *Химия природ. соедин.*– 2019.– №6.– С.941–944.
6. Яковлева М.П., Медведева Н.И., Сайтов К.М., Ишмуратов Г.Ю. Химическое поведение производных бетулина в реакциях с органическими надкислотами // *Вестник Башкирск. ун-та.*– 2022.– Т.27, №2.– С.323-329.
7. Klinot J., Hovorkova N., Vystreil A. Triterpenes. XVIII. Oxidation of the isopropenyl group with peracids // *Coll. Czech. Chem. Commun.*– 1970.– V.35, №4.– Pp.1105-1119.
8. Doddrell D. M., Pegg D. T., Bendall M. R. Distortionless enhancement of nmr signals by polarization transfer // *J. Magn. Reson.*– 1982.– V.48, №2.– Pp.323-327.
9. Flekhter O.B., Ashavina O.Y., Boreko E.I., Karachurina L.T., Pavlova N.I., Kabal'nova N.N., Savinova O.V., Galin F.Z., Nikolaeva S.N., Zarudii F.S., Baltina L.A., Tolstikov G.A. Synthesis of 3-O-acetylbetulonic and betulonic aldehydes according to Svern and the pharmacological activity of related oximes // *Pharm. Chem. J.*– 2002.– V.36, №6.– Pp.303-306.
10. Yamansarov E.Y., Kazakova O.B., Medvedeva N.I., Lobov A.N., Suponitsky K.Y. Synthesis of triterpenoid-based ring-A-azepanone and gem-3-nitro-3-chloroderivatives by ozonolysis of 3-oximino-28-oxoallobetulin under normal and acidic solvolysis conditions // *Tetrahedron*.– 2017.– V.73, №30.– Pp.4341-4347.
11. Гордон А., Форд Р. Спутник химика.– М.: Мир, 1976.– 541 с.

References

1. Tolstikova T.G., Sorokina I.V., Tolstikov G.A., Tolstikov A.G., Flekhter O.B. [Biological activity and pharmacological prospects of lupine terpenoids: I. natural lupine derivatives]. *Russ. J. Bioorg. Chem.*, 2006, vol.32, no.1, pp.37-49.
2. Kazakova O.B., Lopatina T.V., Baikova I.P., Zileeva Z.R., Vakhitova Y.V., Suponitsky K.Y. [Synthesis, evaluation of cytotoxicity, and antimicrobial activity of A-azepano- and A-seco-3-amino-C28-aminolupanes]. *Med. Chem. Res.*, 2020, vol.29, no.8, pp.1507-1519.
3. Tolmacheva I.A., Nazarov A.V., Eroshenko D.V., Grishko V.V. [Synthesis, cytotoxic evaluation, and molecular docking studies of the semi-synthetic «triterpenoid-steroid» hybrids]. *Steroids*, 2018, vol.140, pp.131-143.
4. Sayakhov R.R., Medvedeva N.I., Yakovleva M.P., Meshcheryakova E.S., Khalilov L.M., Ishmuratov G.Yu. [Molecular and crystal structures of 2,17β-dicyano-3,4-seco-4(23),20(29)-lupadien]. *J. Struct. Chem.*, 2022, vol.63, no.12, pp.1938-1942.
5. Arrous S., Boudebouz I., Parunov I., Plotnikov E., Voronova O. [New synthetic method and antioxidant activity of betulin diformate and allobetulin formate]. *Chem. Nat. Compd.*, 2019, vol.55, no.6, pp.1094-1097.
6. Yakovleva M.P., Medvedeva N.I., Saitov K.M., Ishmuratov G.Yu. *Khimicheskoye povedeniye proizvodnykh betulina v reaktsiyakh s organicheskimi nadkislottami* [Chemical behavior of betulin derivatives in reactions with organic peracids]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of the Bashkir University], 2022, vol.27, no.2, pp.323-329.
7. Klinot J., Hovorkova N., Vystreil A. [Triterpenes. XVIII. Oxidation of the isopropenyl group with peracids]. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 1970, vol.35, no.4, pp.1105-1119.
8. Doddrell D. M., Pegg D. T., Bendall M. R. [Distortionless enhancement of nmr signals by polarization transfer]. *J. Magn. Reson.*, 1982, vol.48, no.2, pp.323-327.
9. Flekhter O.B., Ashavina O.Y., Boreko E.I., Karachurina L.T., Pavlova N.I., Kabal'nova N.N., Savinova O.V., Galin F.Z., Nikolaeva S.N., Zarudii F.S., Baltina L.A., Tolstikov G.A. [Synthesis of 3-O-acetylbetulonic and betulonic aldehydes according to Svern and the pharmacological activity of related oximes]. *Pharm. Chem. J.*, 2002, vol.36, no.6, pp.303-306.
10. Yamansarov E.Y., Kazakova O.B., Medvedeva N.I., Lobov A.N., Suponitsky K.Y. [Synthesis of triterpenoid-based ring-A-azepanone and gem-3-nitro-3-chloro- derivatives by ozonolysis of 3-oximino-28-oxoallobetulin under normal and acidic solvolysis conditions]. *Tetrahedron*, 2017, vol.73, no.30, pp.4341-4347.
11. Gordon A.J., Ford R.A. *Sputnik khimika* [The chemist's companion]. Moscow, Mir Publ., 1972, 541 p.

Р. Р. Баянов (магистрант)¹, Н. Т. Муфтеева (асп.)², А. В. Фахреева (к.т. н., н.с.)²,
Н. А. Сергеева (к.х.н., зав. лаб.)³, В. В. Рагулин (к.т.н., гл. техн.)³,
А. Г. Телин (к.х.н., зам. дир.)³, В. А. Докичев (д.х.н., зав. лаб.)²

СИНТЕЗ ИНГИБИТОРОВ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ АМИДОВ И ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО МАСЛА

¹ Уфимский университет науки и технологий, кафедра высокомолекулярных соединений
450076, г. Уфа, ул. З. Валиди, д. 32; e-mail: radik_bayanov1@mail.ru

² Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, лаборатория биоорганической химии и катализа
450054, г. Уфа, пр. Октября, 69; e-mail: alsu.allagulova@mail.ru

³ Уфимский научно-технический центр, лаборатория химических исследований
450078, г. Уфа, ул. Кирова, д. 99, корп. 3, а/я 74; e-mail: sergeevana@ufntc.ru

R. R. Bayanov¹, N. T. Mufteeva², A. V. Fakhreeva², N. A. Sergeeva³,
V. V. Ragulin³, A. G. Telin³, V. A. Dokichev²

SYNTHESIS OF CARBON DIOXIDE CORROSION INHIBITORS BASED ON AMIDES AND ESTERS OF TALL OIL FATTY ACIDS

¹ Ufa University of Science and Technology
32, Z. Validi Str., 450076, Ufa, Russia; e-mail: radik_bayanov1@mail.ru

² Ufa Institute of Chemistry of the UFRC the RAS
69, Prospekt Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia; e-mail: alsu.allagulova@mail.ru

³ Ufa Scientific and Technical Center
99/3, Kirova Str., 450078, Ufa, Russia; e-mail: sergeevana@ufntc.ru

На основе жирных кислот талловых масел (ЖКТМ) и этаноламинов отечественного производства синтезированы моно- и диэтаноламиды, а также триэтаноламинные эфиры ЖКТМ. Амиды ЖКТМ получали в присутствии гидроксида натрия при температуре 145 °С без использования растворителя, а триэтаноламинные эфиры ЖКТМ – методом азеотропной отгонки воды в толуоле в присутствии каталитических количеств серной кислоты с хорошими выходами. Показано, что полученные соединения проявляют эффективные свойства в качестве ингибиторов углекислотной коррозии и обладают поверхностной активностью, что позволяет считать их перспективными для применения в нефтяной промышленности.

Ключевые слова: жирные кислоты таллового масла; моно- и диэтаноламиды ЖКТМ; ингибитор углекислотной коррозии; поверхностно-активные свойства; понизитель поверхностного натяжения; скважинное оборудование; триэтаноламинные эфиры ЖКТМ; углеродистая сталь; этаноламины; эффективность ингибирования.

Mono- and diethanolamides and triethanolamine esters of fatty acids of tallow oils have been synthesized on the basis of fatty acids of tallow oils and ethanolamines of domestic production. Amides of fatty acids of tallow oils were obtained in the presence of sodium hydroxide at a temperature of 145 °C without the use of a solvent, and triethanolamine esters of fatty acids of tallow oils were obtained by azeotropic distillation of water in toluene in the presence of catalytic amounts of sulfuric acid with good yields. It was shown that the resulting compounds exhibit effective properties as inhibitors of carbon dioxide corrosion and have surface activity, which allows them to be considered promising for use in the oil industry.

Key words: borehole equipment; carbon dioxide corrosion inhibitor; carbon steel; ethanolamines; inhibition efficiency; mono- and diethanolamides of fatty acids of tallow oils; surface-active properties; surface tension reducing agent; tall oil fatty acids; triethanolamine esters of fatty acids of tallow oils.

Дата поступления 08.08.23

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

Коррозия стали является одной из самых распространенных проблем в нефтяной и газовой промышленности. Она встречается практически на всех производственных и транспортных объектах ¹. Непрерывная коррозионная агрессивность прокачиваемых флюидов может уменьшить толщину стенок, снизить прочность трубопроводов и привести к авариям с утечками ². Цена отказа из-за внутренней коррозии огромна с точки зрения как прямых затрат (таких как ремонт/замена и потери мощности производства), так и косвенных – за счет негативного воздействия на окружающую среду и на перерабатывающие отрасли ³. Ежегодно глобальные затраты, возникающие из-за коррозии нефтепромыслового оборудования, оцениваются примерно в 2.5 трлн \$. Следует отметить, что ущерб от нее может быть снижен до 35% за счет внедрения антикоррозионных мероприятий ⁴.

Углеродистая сталь является наиболее экономичным конструкционным материалом, используемым в трубопроводах для нефтегазовой промышленности. Несмотря на то, что исследованы многие коррозионностойкие сплавы, углеродистая сталь по-прежнему остается наиболее часто используемой с точки зрения экономической выгоды ³. Коррозия в нефте- и газопроводах возникает при контакте стали с водной средой. Известно, что на ранних стадиях добыча сырой нефти на недавно открытых месторождениях обычно сопровождается получением малообводненной скважинной продукции. К сожалению, по мере дальнейшей разработки нефтяных и газовых месторождений количество добываемой пластовой воды увеличивается, и, как следствие, возрастает ущерб от коррозии. К тому же, пластовая вода содержит растворенные CO_2 и H_2S , которые усиливают коррозионные процессы. Сочетание таких факторов, как высокая обводненность продукции, наличие растворенных солей, кислых газов, а также высокая температура и повышенное давление, приводит к высоким коррозионным разрушениям стали в НКТ, скважинном оборудовании и трубопроводах ⁴.

Одним из наиболее практичных и экономически эффективных методов борьбы с коррозией в нефтегазовой промышленности является использование ингибиторов, которые защищают поверхность металлов и при добавлении в агрессивную среду даже в малых концентрациях замедляют коррозионное разрушение ⁵.

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

Результаты и обсуждение

В настоящее время все больше внимания уделяется разработке и использованию недорогих, биоразлагаемых и экологически безопасных составов ингибиторов ^{6–9}. Ингибитор коррозии обычно используется в небольших концентрациях, при этом существенно снижается скорость коррозии за счет ингибирования реакции металла с окружающей средой.

Известно, что органические соединения, содержащие гетероатомы (такие как фосфор, сера, кислород и азот), способны ингибировать коррозию. Их эффективность объясняется наличием неподеленной пары π -электронов в молекуле, благодаря чему они легко осаждаются на поверхности металла. Адсорбция таких соединений на поверхности металла снижает скорость коррозии ¹⁰.

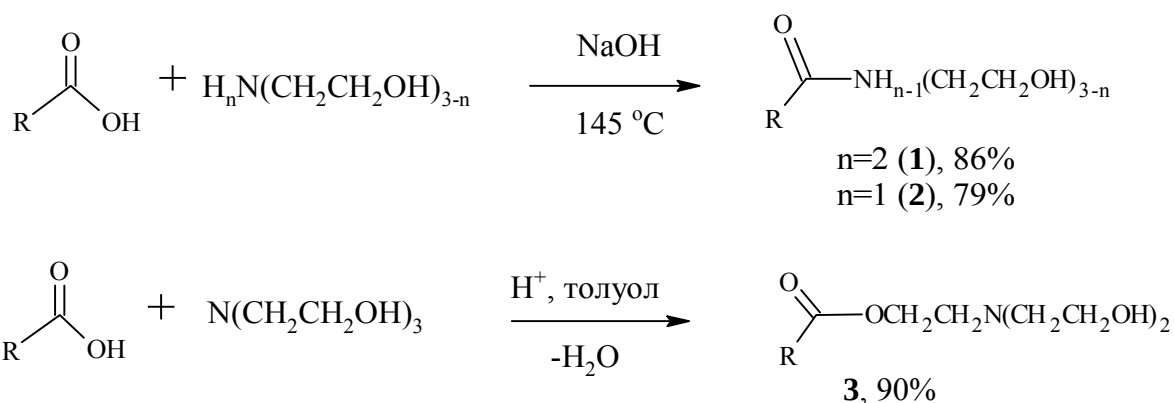
Целью настоящей работы является получение доступных ингибиторов коррозии на основе продуктов переработки сырого таллового масла из древесины лиственных пород (жирных кислот талловых масел – ЖКТМ) и малотоксичных этаноламинов отечественного производства, что является решением актуальной задачи импортозамещения ¹¹.

Для ЖКТМ, используемых в синтезе поверхностно-активных соединений, установлены следующие характеристики:

- кислотное число – 190 мг КОН на 1 г кислоты (ГОСТ 17823.1-72);
- иодное число – 160 г иода на 100 г кислоты (ГОСТ 17823.2-72);
- средняя молекулярная масса – 287 г/моль.

В ходе экспериментов взаимодействием моно-, ди- и триэтаноламинов с жирными кислотами таллового масла в присутствии катализатора получены перспективные реагенты для нефтяной промышленности. Моно- и диэтаноламиды ЖКТМ синтезировали в присутствии гидроксида натрия при температуре 145 °С (**1**, **2**) без использования растворителя с выходами 86 и 79 % соответственно. Эфиры триэтаноламина и ЖКТМ (**3**) получали методом азеотропной отгонки воды в толуоле в присутствии каталитических количеств серной кислоты (схема) с выходом 90%.

Строение полученных амидов и эфира ЖКТМ подтверждено методом ИК-спектроскопии (рис. 1).



Схема

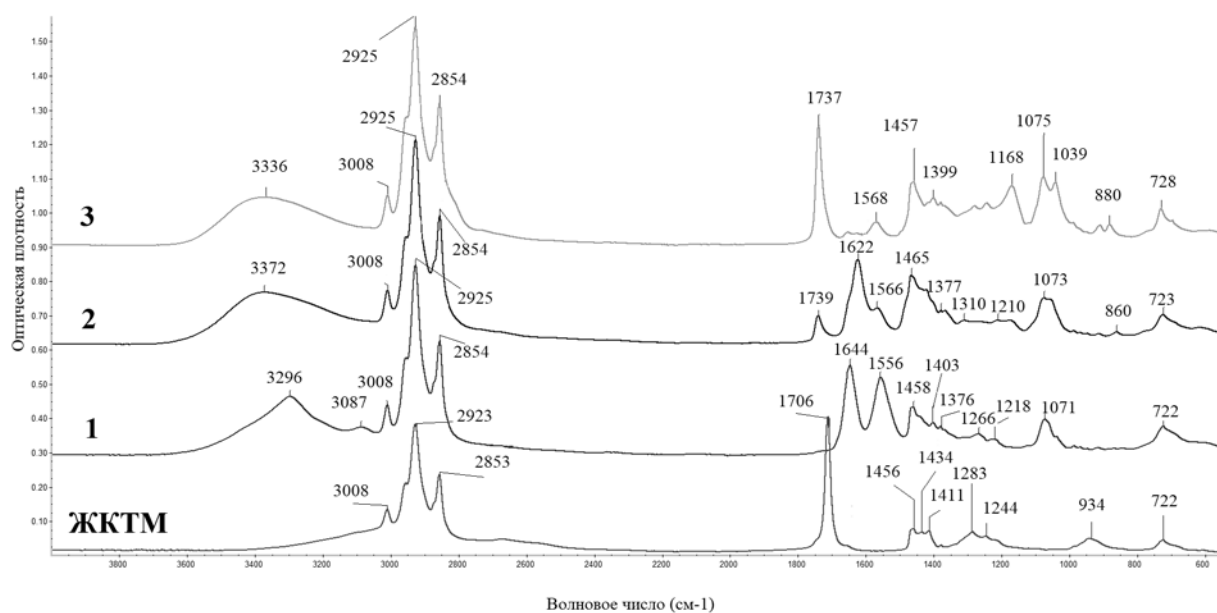


Рис. 1. ИК-спектры моно-, диэтаноламидов и триэтаноламинных эфиров ЖКТМ

Для ЖКТМ характерна интенсивная полоса поглощения в диапазоне $1760\text{--}1680\text{ см}^{-1}$, имеющая высокую интенсивность (с пиковым значением 1706 см^{-1}), которая соответствует валентным колебаниям группы $\text{C}=\text{O}$ карбоновых кислот. Очень слабая полоса поглощения в диапазоне $1445\text{--}1430\text{ см}^{-1}$ указывает на наличие CH_2 -группы, расположенной между двумя кратными связями, т. е., группы $\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$. Таким образом, можно сделать вывод, что в смеси ЖКТМ, помимо линолевой и олеиновой кислот, присутствует ненасыщенная линоленовая кислота, имеющая две кратные связи.

В спектре этаноламидов ЖКТМ отсутствует полоса поглощения, соответствующая карбоксильной группе (1706 см^{-1}), наблюдаются полосы при $1644\text{--}1622\text{ см}^{-1}$ («I амидная полоса») и при $1556\text{--}1566\text{ см}^{-1}$ («II амидная полоса»). В ИК-спектре эфира триэтаноламина и ЖКТМ наблюдается поглощение при 1737 см^{-1} , которое соответствует валентным колебаниям группы $\text{C}=\text{O}$ в сложных эфирах.

С целью определения возможности использования полученных соединений **1**, **2** и **3** в составе ингибиторов коррозии протестировали их водно-спиртовые растворы при концентрации 25 мг/л гравиметрическим методом в соответствии с ГОСТ Р 9.905-2007. В качестве минерализованной среды применяли модель пластовой воды Узеньского месторождения следующего ионного состава: $\text{Ca}^{2+} - 1621$, $\text{Mg}^{2+} - 195$, $\text{Na}^+ - 17885$, $\text{Cl}^- - 30701$, $\text{HCO}_3^- - 535\text{ мг/л}$ (общая минерализация 50936 мг/л), приготовленную с использованием солей CaCl_2 , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaCl и NaHCO_3 . Для вытеснения кислорода из минерализованной среды барботировали углекислый газ до начала эксперимента в течение 30 мин. Время эксперимента составляло 6 ч при температуре $60\text{ }^\circ\text{C}$. Защитная способность ингибиторов, оцененная по изменению скоростей коррозии, отражена в табл. 1.

Как видно из табл. 1, полученные нами соединения проявляют свойства ингибиторов углекислотной коррозии. Зависимость эффективности ингибирования коррозии от природы соединений

1, 2 и 3 показали, что степень защиты стали при использовании моноэтаноламидов ЖКТМ 1 и триэтаноламиновых эфиров ЖКТМ 3 превышает 80%.

Учитывая, что ингибиторы коррозии адсорбционного действия, как правило, обладают поверхностно-активными свойствами, с целью исследования поверхностной активности моно- и диэтаноламидов ЖКТМ и триэтаноламиновых эфиров ЖКТМ было измерено поверхностное натяжение на границе раздела фаз керосин/пресная вода стагмометрическим методом с использованием серии водных растворов этаноламидов и эфиров ЖКТМ с концентрацией 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.10, 0.30, 0.50, 0.80 и 1.00 % мас. (рис. 2).

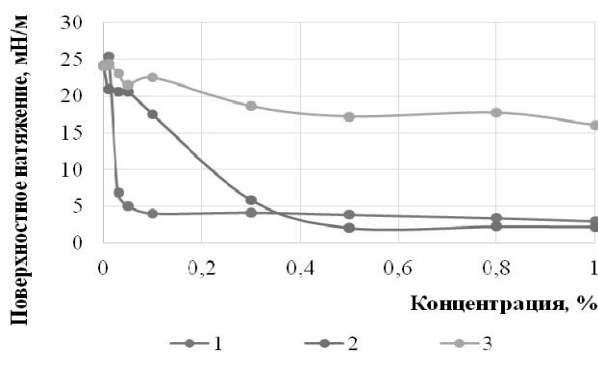


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения для моноэтаноламидов (1), диэтаноламидов (2) и триэтаноламиновых эфиров ЖКТМ (3) на границе раздела фаз керосин/вода

Из рис. 2 видно, что наиболее эффективными ПАВ со значениями поверхностного натяжения 5.1 и 5.9 мН/м при критических концентрациях мицеллообразования 0.05 и 0.3 % являются моно- и диэтаноламиды ЖКТМ, соответственно. Триэтаноламиновые эфиры ЖКТМ снижают поверхностное натяжение незначительно; в то же время необходимо отметить, что они проявляют достаточно

неплохие результаты по ингибированию углекислотной коррозии.

Экспериментальная часть

Для синтеза моно- и диэтаноламидов ЖКТМ и триэтаноламиновых эфиров ЖКТМ использовали жирные кислоты таллового масла марки «ч» (АО «Сегежский ЦБК», высший сорт), моноэтаноламин (ПАО «КазаньОргСинтез»), диэтаноламин марки «ч» (ПАО «КазаньОргСинтез»), триэтаноламин марки «ч» (ООО «Синтез ОКА»,), о-ксилол марки «чда» (АО «Экос-1»), толуол марки «чда» (АО «База №1 химреактивов»), серная кислота марки «чда» (АО «База №1 Химреактивов»).

Для приготовления минерализованных растворов использовали дистиллированную воду (ГОСТ 6709-72), CaCl_2 марки «чда» (Германия «AppliChem Panreac»), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «чда» (ГОСТ 4209-77), $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки «хч» (ООО «НПФ Невский химик», ГОСТ 4108-72), NaHCO_3 марки «чда» (ООО «Завод химических реактивов «Донецк-реактив», ГОСТ 4201-79); Na_2SO_4 марки «чда» (ООО «ТД Малиновое озеро», ГОСТ 4176-66) NaCl марки «чда» (ООО «МЗХР», ГОСТ 4233-77).

ИК спектры записывали на спектрометре Фурье «Nicoletis 10» с математическим обеспечением «OMNIC». Для регистрации спектров использовали методику нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на алмазной приставке в интервале частот 400-4000 см^{-1} .

Общая методика взаимодействия ЖКТМ с этаноламинами

В трехгорлую колбу с мешалкой и термометром загружали расчетное количество ЖКТМ и этаноламина. Реакционную массу нагревали до

Таблица 1

Эффективность защиты стальных образцов от углекислотной коррозии в присутствии соединений 1, 2 и 3, %

Соединение	№ пластины	Площадь, м^2	Потеря массы Δm , г	Скорость коррозии V_k , $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	Скорость коррозии $V_{k \text{ ср.}}$, $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	Скорость коррозии, $V_{k1 \cdot 12}$, мм/год	Степень защиты, Z, %
Фон	1	0.001154	0.0163	2.3542	2.3702	2.6546	-
	2	0.001118	0.0163	2.4290			
	3	0.001139	0.0159	2.3273			
1	1	0.001111	0.0026	0.3902	0.4656	0.5215	80.4
	2	0.001112	0.0037	0.5545			
	3	0.001069	0.0029	0.4521			
2	1	0.001114	0.0027	0.5240	0.5035	0.5640	78.8
	2	0.001067	0.0040	0.6246			
	3	0.001072	0.0031	0.5044			
3	1	0.001123	0.0026	0.3858	0.3350	0.3752	85.9
	2	0.001095	0.0018	0.2740			
	3	0.001158	0.0024	0.3453			

100 °С и добавляли NaOH в качестве катализатора. После этого реакционную смесь медленно нагрели до 145 °С и перемешивали ее при этой температуре в течение 8 ч.

Моноэтаноламиды ЖКТМ (1). К 143 г (0.5 моль) ЖКТМ добавили 30.54 г (0.5 моль) моноэтанолamina, нагрели до 100 °С и добавили 0.5 г (0.0125 моль) NaOH. Реакционную смесь медленно нагрели до 145 °С и выдержали при этой температуре в течение 8 ч. Выход 86%.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1071 (C–OH), 1458 (амид III), 1556 (амид II), 1644 (амид I); 2854, 2925 (CH_2 , CH_3), 3008 (CH), 3296 (O–H, N–H).

Диэтаноламиды ЖКТМ (2). К 114.8 г (0.4 моль) ЖКТМ добавили 42.04 г (0.4 моль) диэтанолamina, нагрели до 100 °С и добавили 0.4 г (0.01 моль) NaOH. Реакционную смесь медленно нагрели до 150 °С и выдержали при этой температуре в течение 8 ч. Выход 78%.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1073 (C–OH), 1465 (амид III), 1622 (амид II), 1739 (амид I), 2854, 2925 (CH_2 , CH_3), 3008 (CH), 3372 (O–H, N–H).

Триэтаноламиновые эфиры ЖКТМ (3). В круглодонную трехгорлую колбу объемом 250 см^3 , снабженную насадкой Дина-Старка и обратным холодильником, загрузили 45 мл толуола, 86.1 г (0.3 моль) ЖКТМ, 44.7 г (0.3 моль) триэтанолamina и добавили 4 капли концентрированной серной кислоты. Полученную массу кипятили до прекращения выделения воды. Выход 90%.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1075 (C–OH), 1737 (C=O), 2854, 2925 (CH_2 , CH_3), 3008 (CH), 3336 (O–H).

Испытание полученных реагентов на основе ЖКТМ в качестве ингибиторов углекислотной коррозии (ГОСТ Р 9.905-2007). Влияние продуктов синтеза на коррозию стали 20 оценивали гравиметрическим методом. Для измерения скорости коррозии использовали образцы стали 20 размером 20×25×2 мм. Стальные пластины зачищали шкуркой М40, проводя ею по поверхности в одном направлении вдоль длины пластины до появления металлического блеска. После шлифования определяли полную поверхность образцов, измеряя с помощью штангенциркуля с точностью до 0.1 мм длину, ширину и толщину образца. Площадью отверстий пренебрегали. Пластины обезжиривали ацетоном, после обезжиривания последующие операции с образцами проводили с помощью пинцета. Пластины высушивали фильтровальной бумагой, упаковывали в нее, выдерживали в эксикаторе с влагопоглотителем в течение 1 ч и взвешивали

на аналитических весах. Результат взвешивания в граммах записывали с точностью до четвертого десятичного знака. Подготовленные пластины хранили в эксикаторе.

Испытания проводили при 60 °С в течение 6 ч в смеси пластовой воды Узеньского месторождения и морской воды в соотношении 4:1. Солевой состав моделей пластовой и морской воды представлен в табл. 2.

Таблица 2

**Солевой состав
коррозионно-агрессивной среды**

Содержание, г/л	Модель пластовой воды	Модель морской воды
NaCl	37.1160	3.8588
CaCl ₂	7.2490	1.0826
MgCl ₂ ·6H ₂ O	8.7730	6.1383
SrCl ₂ ·6H ₂ O	0.4260	-
BaCl ₂ ·2H ₂ O	0.0854	-
NaHCO ₃	0.4020	0.3192
Na ₂ SO ₄	-	4.0356

В водный раствор, содержащий 25 мг/л активной основы, на протяжении всего опыта равномерно подавали углекислый газ. Скорость равномерной коррозии K (г/($\text{м}^2 \cdot \text{ч}$)) и защитный эффект Z (%) вычисляли по формулам:

$$K = \frac{m_0 - m_1}{S \cdot \tau};$$

$$Z = \frac{V_{k0} - V_{k1}}{V_{k0}} \cdot 100,$$

где m_0, m_1 – масса образца до и после испытания соответственно, г;

S – площадь поверхности образца, м^2 ;

τ – время экспозиции, ч;

V_{k0} – скорость коррозии образца в отсутствии ингибитора, г/($\text{м}^2 \cdot \text{ч}$);

V_{k1} – скорость коррозии образца в присутствии ингибитора, г/($\text{м}^2 \cdot \text{ч}$);

Z – защитный эффект, %.

Определение межфазного натяжения водных растворов реагентов на границе с керосином. Значения поверхностного натяжения растворов ПАВ на границе с керосином определяли по ГОСТ Р 50097 с помощью сталагмометра марки «СТ-2»¹².

Авторы выражают признательность д. х. н., проф. УУНУТ Р. М. Ахметханову за анализ и обсуждение полученных результатов.

Литература

1. Popoola L.T., Grema A.S., Latinwo G.K., Gutti B., Balogun A.S. Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation // *International Journal of Industrial Chemistry*.– 2013.– V.4, №35.– Pp.1-15.
2. Zhao W., Zhang T., Wang Y., Qiao J., Wang Z. Corrosion Failure Mechanism of Associated Gas Transmission Pipeline // *Materials*.– 2018.– V.11.– Art.no.1935.
3. Kahyarian A., Achour M., Nesic S. CO₂ corrosion of mild steel. Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies.– Cambridge: Woodhead Publishing, 2017.– Pp.149-190.
4. Al-Janabi Y.T. An Overview of Corrosion in Oil and Gas Industry: Upstream, Midstream, and Downstream Sectors. Corrosion Inhibitors in the Oil and Gas Industry.– New-York: Wiley, 2020.– Pp.1-39.
5. West J.M. Basic Corrosion and Oxidation.– New York: Halsted Press, 1980.– 248 p.
6. Аминова Э.К., Фомина В.В. Соли сульфатированных амидов олеиновой кислоты как ингибиторы кислотной коррозии // *Химия и технология топлив и масел*.– 2021.– №3.– С.36-38.
7. Вульфович С.Л., Акчурина О.В., Лобов А.Н., Сергеева Н.А., Телин А.Г., Спирихин Л.В., Докичев В.А. Каталитическое взаимодействие рапсового масла с 2-[(2-аминоэтил)амино]этанолом в присутствии катионита КУ-2-8 и NaOH // *Башк. хим. ж.*– 2022.– Т.29, №3.– С.68-77.
8. Вульфович С.Л., Сергеева Н.А., Рагулин В.В., Телин А.Г., Докичев В.А. Разработка нового комплексного ингибитора коррозии и солеотложения // *Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов*.– 2023.– Вып.1(141).– С.35-49.
9. Вульфович С.Л., Сергеева Н.А., Рагулин В.В., Телин А.Г., Докичев В.А. Получение эмульгатора обратных эмульсий, обладающего свойствами ингибитора коррозии // *Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов*.– 2023.– Вып.2(142).– С.20-30.
10. Verma D.K., Dewangan Y.A., Dewangan K., Asatker A. Heteroatom-Based Compounds as Sustainable Corrosion Inhibitors: An Overview // *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*.– 2021.– V.7.– Art.no.15.
11. Халбашкеев А.В. Импортозамещение реагентов: первые успехи и первые трудности // *Нефтегазовая промышленность*.– 2023.– №1.– С.92-96.
12. ГОСТ Р 50097-92. Вещества поверхностно-активные. Определение межфазного натяжения. Метод объема капли.– М.: Издательство стандартов, 1992.– 19 с.

References

1. Popoola L.T., Grema A.S., Latinwo G.K., Gutti B., Balogun A.S. [Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation]. *International Journal of Industrial Chemistry*, 2013, vol.4, no.35, pp.1-15.
2. Zhao W., Zhang T., Wang Y., Qiao J., Wang Z. [Corrosion Failure Mechanism of Associated Gas Transmission Pipeline]. *Materials*, 2018, vol.11, art.no.1935.
3. Kahyarian A., Achour M., Nesic S. [CO₂ corrosion of mild steel. Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies]. Cambridge, Woodhead Publishing, 2017, pp.149-190.
4. Al-Janabi Y.T. [An Overview of Corrosion in Oil and Gas Industry: Upstream, Midstream, and Downstream Sectors. Corrosion Inhibitors in the Oil and Gas Industry]. New-York, Wiley Publ., 2020, pp.1-39.
5. West J.M. [Basic Corrosion and Oxidation]. New York, Halsted Press, 1980, 248 p.
6. Aminova E.K., Fomina V.V. *Soli sul'fatirovannykh amidov oleinovo kisloty kak ingibitory kislотноi korrozii* [Salts of Sulfated Oleic acid Amides as Acid Corrosion Inhibitors]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and technology of fuels and oils], 2021, no.3, pp.36-38.
7. Vul'fovich S.L., Akchurina O.V., Lobov A.N., Sergeeva N.A., Telin A.G., Spirikhin L.V., Dokichev V.A. *Kataliticheskoe vzaimodeistvie rapsovogo masla s 2-[(2-aminoetil)amino]etanolom v prisutstvii kationita KU-2-8 i NaOH* [Catalytic interaction of rapeseed oil with 2-[(2-aminoethyl)amino]ethanol in the presence of cationite KU-2-8 and NaOH]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2022, vol.29, no.3, pp. 68-77.
8. Vul'fovich S.L., Sergeeva N.A., Ragulin V.V., Telin A.G., Dokichev V.A. *Razrabotka novogo kompleksnogo ingibitora korrozii i soleotlozheniya* [Development of a new complex corrosion and salt deposition inhibitor]. *Problemy sbora, podgotovki i transporta nefiti i nefteproduktov* [Problems of Gathering, Treatment and Transportation of Oil and Oil Products], 2023, is.1(141), pp.35-49.
9. Vul'fovich S.L., Sergeeva N.A., Ragulin V.V., Telin A.G., Dokichev V.A. *Poluchenie emul'gatora obratnykh emul'siy, obladaushchego svoystvami ingibitora korrozii* [Obtaining an emulsifier of inverse emulsions with a corrosion inhibitor properties]. *Problemy sbora, podgotovki i transporta nefiti i nefteproduktov* [Problems of Gathering, Treatment and Transportation of Oil and Oil Products], 2023, is.2(142), pp. 20-30.
10. Verma D.K., Dewangan Y.A., Dewangan K., Asatker A. [Heteroatom-Based Compounds as Sustainable Corrosion Inhibitors: An Overview]. *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 2021, vol.7, art.no.15.
11. Khalbashkeev A.V. *Importozameshchenie reagentov: pervye uspekhi i pervye trudnosti* [Import substitution of reagents: the first successes and the first difficulties]. *Neftgazovaya promyshlennost'* [Oil and gas industry], 2023, no.1, pp.92-96.
12. GOST R 50097-92. *Veshchestva poverkhnostno-aktivnyye. Opredeleniye mezhfaznogo natyazheniya. Metod obyema kapli* [State Standart GOST R 50097-92. Surfactants. Determination of interfacial tension. Drop volume method]. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1992, 19 p.

Г. Н. Кадикова (к.х.н., с.н.с., зав.лаб.)

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ЦИКЛОСОДИМЕРИЗАЦИЯ ДИЗАМЕЩЕННЫХ АЛКИНОВ С ЦИКЛОГЕПТА-1,3,5-ТРИЕНАМИ

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, лаборатория каталитического синтеза
450075, г. Уфа, пр. Октября 141; e-mail: Kad.Gulnara@gmail.com

G. N. Kadikova

CATALYTIC CYCLOCODIMERIZATION OF DISUBSTITUTED ALKYNES WITH CYCLOHEPTA-1,3,5-TRIENES

Institute of Petrochemistry and Catalysis of the UfRC of the RAS
141, Prospekt Oktyabrya Str., 450075, Ufa, Russia; e-mail: Kad.Gulnara@gmail.com

Впервые осуществлено каталитическое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение дизамещенных алкинов (октин-4, фенилаллилацетилен, дифенилацетилен) к циклогепта-1,3,5-триену с использованием каталитической системы дихлорид бис(ацетилацетонат)-титан (IV) в сочетании с диэтилалюминийхлоридом ($\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2\text{-Et}_2\text{AlCl}$), приводящее к образованию дизамещенных бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов с высокими выходами (40–53 %). Установлено, что в реакции циклосодимеризации дизамещенных алкинов с циклогепта-1,3,5-триеном каталитическую активность проявляют и другие соединения титана, такие как дихлорид бис(изопропокси)титан (IV) и дихлорид бис(тетрабутоксид)титан (IV). Кроме этого, в качестве алюминий-органического сокатализатора могут быть использованы диизобутилалюминийхлорид ($i\text{-Bu}_2\text{AlCl}$), трибутилалюминий (Bu_3Al) и триэтилалюминий (Et_3Al).

Ключевые слова: бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триены; дизамещенные алкины; металлокомплексный катализ; соединения титана (IV); циклогепта-1,3,5-триен; циклосодимеризация.

Исследование выполнено в рамках государственного задания (FMRS-2022-0075). Структурные исследования проведены в Региональном Центре коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН, Отделение – Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН.

Разработка каталитических реакций циклоприсоединения с получением средних циклов является одной из наиболее приоритетных направлений исследования в области современного органического синтеза ¹. В этом направлении особый интерес представляют мостиковые карбоциклы, широко встречающиеся в структуре многих биологически активных и лекарственных соединений ².

Catalytic $[6\pi+2\pi]$ -cycloaddition of disubstituted alkynes (octyne-4, phenylallylacetylene, diphenylacetylene) to cyclohepta-1,3,5-triene was carried out for the first time using the catalytic system bis(acetylacetonate)titanium (IV) dichloride in combination with diethylaluminum chloride ($\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2\text{-Et}_2\text{AlCl}$), leading to the formation of disubstituted bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trienes in high yields (40–53 %). It has been established that other titanium compounds, such as bis(isopropoxy)titanium (IV) dichloride and bis(tetrabutoxy)titanium (IV) dichloride, also exhibit catalytic activity in the reaction of cyclocodimerization of disubstituted alkynes with cyclohepta-1,3,5-triene. In addition, diisobutylaluminum chloride ($i\text{-Bu}_2\text{AlCl}$), tributylaluminum (Bu_3Al), and triethylaluminum (Et_3Al) can be used as the organoaluminum cocatalyst.

Key words: bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trienes; cyclocodimerization; cyclohepta-1,3,5-triene; disubstituted alkynes; metal complex catalysis; titanium(IV) compounds.

The study was carried out as part of the state assignment (FMRS-2022-0075). The structural studies of the synthesized compounds were performed with the use of Collective Usage Centre «Agidel» at the Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center, RAS.

Анализ литературы свидетельствует, что циклогепта-1,3,5-триен и его производные являются перспективными исходными субстратами для синтеза практически важных мостиковых би- и трициклических соединений ³. Наиболее изученными являются реакции циклосодимеризации циклогепта-1,3,5-триена с использованием каталитических комплексов титана ⁴, хрома ^{5, 6}, кобальта ⁷, родия ⁸ и платины ⁹.

Дата поступления 20.06.23

Ранее нами были разработаны эффективные методы синтеза обширной группы мостиковых карбоциклов на основе титан-катализируемой циклосодимеризации циклогепта-1,3,5-триена с 1,2-диенами и алкинами ^{10, 11}, 7-спироциклопропилнорборна-2,5-диеном ¹², α, ω -диалленами и α, ω -диинами ¹³. В развитие данных исследований в настоящей работе впервые изучено каталитическое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение дизамещенных алкинов к циклогепта-1,3,5-триену.

Установлено, что в результате взаимодействия циклогепта-1,3,5-триена с дизамещенными алкинами **1a-c**, взятых в соотношении 1:1, с использованием каталитического комплекса $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2\text{-Et}_2\text{AlCl}$ (бензол, 8 ч, 80 °С) образуются бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триены **2a-c** с выходами 42–53 % (схема 1).

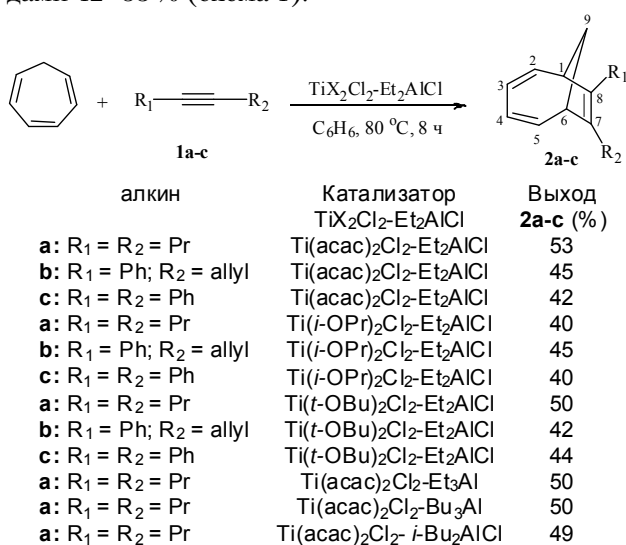


Схема 1

Обнаружено, что в качестве катализаторов в реакции $[6\pi+2\pi]$ циклоприсоединения дизамещенных алкинов к циклогепта-1,3,5-триену может быть использован не только дихлорид бис(ацетилацетонат)титан (IV), но также дихлорид бис(изопропокси)титан (IV) и дихлорид бис(тетрабутокс)титан (IV) (схема 1). В отсутствие катализатора образования продуктов не наблюдается. Вместо Et_2AlCl в качестве алюминийорганического сокатализатора также можно использовать Et_3Al , Bu_3Al или $i\text{-Bu}_2\text{AlCl}$ (схема 1).

Структура бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов **2a-c** установлена с помощью одно- и двумерных (COSY, HSQC, HMBC, NOESY) экспериментов ЯМР. Например, в спектре ЯМР ¹³С дифенилзамещенного бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триена **2c** присутствуют 9 сигналов при δ 139.2, 136.7, 135.9, 129.1, 128.0, 126.5, 124.6, 49.2, 30.5 м.д., что соответствует симметричной структуре бицикла **2c**. В алифатической области спектра циклоаддукта **2c** находится набор сильнополюсных сигналов уло-

вых углеродных атомов C(1) и C(6) (δ 3.62 м.д. и 3.69 м.д.; C 49.2 м.д.), а также мостикового атома углерода C(9) (δ Н 1.81-2.58 м.д.; δ С 30.5 м.д.). Сигналы атомов углерода бутадиенового фрагмента молекулы находятся в слабополюсной области спектра ЯМР ¹Н (δ Н 5.88-6.26 м.д.) и ЯМР ¹³С (δ С 124.6 м.д. и 136.7 м.д.). Кроме этого слабополюсные сигналы имеет фенильная группа (δ Н 7.18-7.29 м.д.; δ С 126.51-135.93 м.д.) и четвертичные атомы углерода C(7) и C(8) (δ С 139.2 м.д.).

Таким образом, впервые изучены реакции титан-катализируемой циклосодимеризации циклогепта-1,3,5-триенов с дизамещенными алкинами с получением новых мостиковых карбоциклов – дизамещенных бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов (40–53 %).

Экспериментальная часть

Хроматографический анализ проведен с использованием прибора Shimadzu GC-9A, колонка 2000 × 2 мм, неподвижная фаза – силикон SE-30 (5%) на Chromaton N-AW-HMDS (0.125-0.160 мм), газ-носитель – гелий (30 мл/мин), при программировании температуры от 50 до 300 °С со скоростью 8 °С/мин. Спектры ЯМР ¹Н и ¹³С записаны в CDCl_3 на спектрометре «Bruker Avance-400». Хромато-масс-спектрометрический анализ соединений осуществлен на приборе Shimadzu GCMS-QP2010 Plus (стеклянная капиллярная колонка SLB-5ms 60 м × 0.25 мм × 0.25 м (Supelco, США), температура источника ионов 200 °С, 70эВ). Элементный состав образцов определяли на элементном анализаторе фирмы Karlo Erba, модель 1106. Реакции циклоприсоединения проводили в токе сухого аргона. Бензол сушили над металлическим натрием. Использовали коммерчески доступные реагенты Acros и Aldrich.

Циклоприсоединение дизамещенных алкинов к циклогепта-1,3,5-триену. В стеклянную ампулу в атмосфере аргона добавляли 1 ммоль циклогепта-1,3,5-триена, 1 ммоль алкина, 0.02 ммоль $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$ (или $\text{Ti}(i\text{-OPr})_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(t\text{-OBu})_2\text{Cl}_2$) и 4 мл сухого бензола. Ампулу охлаждали, добавляли 0.4 ммоль Et_2AlCl (90.2%) (или Et_3Al , Bu_3Al , $i\text{-Bu}_2\text{AlCl}$) в 1 мл бензола и запаивали. После нагревания при 80 °С в течение 8 ч ампулу вскрывали, реакционную смесь обрабатывали раствором HCl (7–10 %). Продукты реакции экстрагировали бензолом, сушили над сульфатом магния. Растворитель удаляли с использованием ротационного испарителя. Остаток хроматографировали на колонке, заполненной силикагелем (петролейный эфир).

7,8-Дипропилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен (2a), выход 53%. Прозрачная вязкая жидкость. Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 6.15-6.28 (м, 2H), 5.62-5.84 (м, 2H), 3.54 (т, 1H, J 7 Гц), 3.36 (т, 1H, J 7

Гц), 2.21-2.34 (м, 1H), 1.88-2.11 (м, 4H), 1.59 (д, 1H, J 12 Гц), 1.39-1.52 (м, 8H), 0.92 (т, 6H, J 6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 149.8, 139.8, 138.4, 132.6, 124.5, 123.5, 48.4, 48.3, 31.8, 31.5, 22.1, 13.9. Найдено %: С 89.00, Н 10.97. $\text{C}_{15}\text{H}_{22}$. Вычислено %: С 89.03, Н 10.98.

7-Аллил-8-фенилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен (2b). Выход 45%. Прозрачная вязкая жидкость. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.20-7.39 (м, 6H), 6.29-6.31 (м, 1H), 6.18-6.22 (м, 1H), 5.82-5.94 (м, 2H), 5.04-5.13 (м, 2H), 3.47 (т, 1H, J 7 Гц), 3.33 (т, 1H, J 7 Гц), 2.87-3.08 (м, 2H), 1.74 (д, 1H, J 11 Гц), 1.67 (д, 1H, J 8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 143.6,

141.3, 140.1, 139.5, 136.8, 135.3, 129.8, 128.9, 128.1, 124.6, 124.2, 115.4, 48.4, 46.9, 34.1, 31.3. Найдено %: С 92.21, Н 7.74. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$. Вычислено %: С 92.25, Н 7.76.

7,8-Дифенилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен (2c). Выход 42%. Кристаллы белого цвета. $T_{\text{пл}}$ 53-54 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.18-7.29 (м, 10H), 6.20-6.26 (м, 1H), 6.10-6.15 (м, 1H), 5.88-5.91 (м, 2H), 3.69 (т, 1H, J 7 Гц), 3.62 (т, 1H, J 7 Гц), 2.58 (м, 1H), 1.81 (д, 1H, J 11 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 139.2, 136.7, 135.9, 129.1, 128.0, 126.5, 124.6, 49.2, 30.5. Найдено %: С 93.24, Н 6.71. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}$. Вычислено %: С 93.28, Н 6.72.

Литература

1. Yu Z.-X., Wang Y., Wang Y. Transition-Metal-Catalyzed Cycloadditions for the Synthesis of Eight-Membered Carbocycles // *Chem. Asian J.* – 2010. – V.5. – Pp.1072-1088.
2. Scheuer P. J. Marine Natural Products. Chemical and Biological Perspectives. – New York: Academic Press, Inc, 1983. – 442 p.
3. Дьяконов В. А., Кадикова Г. Н., Джемилев У. М. Химия 1,3,5-циклогептатриенов с участием комплексов переходных металлов // *Успехи химии.* – 2018. – Т.87, №8. – С.797-820.
4. Mach K., Antropiusova H., Petrusova L., Hanus V., Turecek F. [6+2]Cycloadditions catalyzed by titanium complexes // *Tetrahedron.* – 1984. – V.40. – Pp.3295-3302.
5. Kreiter C. G., Kurz H. Photochemische Reaktionen von ubergangsmetall-Olefin-Komplexen 6. Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-triene und ihre Chrom- und Molybdan-Komplexe // *Chem. Ber.* – 1983. – V.116. – Pp.1494-1505.
6. Rigby J. H. Chromium(0)-promoted higher-order cycloaddition reactions in organic synthesis // *Tetrahedron.* – 1999. – V.55. – Pp.4521-4538.
7. Achard M., Tenaglia A., Buono G. First Cobalt(I)-Catalyzed [6+2] Cycloadditions of Cycloheptatriene with Alkynes // *Org. Lett.* – 2005. – V.7. – Pp.2353-2356.
8. Zhang X., Wang J., Zhao H., Zhao H., Wang J. Rhodium-Catalyzed [6+2] Cycloaddition of Internal Alkynes with Cycloheptatriene: Catalytic Study and DFT Calculations of the Reaction Mechanism // *Organometallics.* – 2013. – V.32. – Pp.3529-3536.
9. Tenaglia A., Gaillard S. PtCl_2 -Catalyzed [6+2] Cycloaddition of Alkynes Tethered to Cycloheptatriene // *Angew. Chem.* – 2008. – V.120. – Pp.2488-2491.
10. D'yakonov V. A., Kadikova G. N., Dzhemilev U. M. Ti-catalyzed $[6\pi+2\pi]$ cycloadditions of allenes with 1,3,5-cycloheptatriene // *Tetrahedron Lett.* – 2011. – V.52. – Pp.2780-2782.
11. Dzhemilev U. M., Kadikova G. N., Kolokoltsev D. I., D'yakonov V. A. Catalytic $[6\pi+2\pi]$ -cycloaddition of alkenes, 1,2- and 1,3-dienes to 1,3,5-cycloheptatrienes involving Ti complexes // *Tetrahedron.* – 2013. – V.69. – Pp.4609-4611.
12. Дьяконов В. А., Кадикова Г. Н., Халилов Л. М., Джемилев У. М. Циклосодимеризация 1,3,5-циклогептатриена и 7-спироциклопропилнорборна-2,5-диена, катализируемая комплексами Ti // *Известия АН, Сер. хим.* – 2011. – №1. – С.174-176.
13. Дьяконов В. А., Кадикова Г. Н., Халилов Л. М., Джемилев У. М. $[6\pi+2\pi]$ -Циклоприсоединение α,ω -диалленов и α,ω -диацетиленов к 1,3,5-циклогептатриену в присутствии $\text{TiCl}_4\text{-Et}_2\text{AlCl}$ // *ЖОрХ.* – 2013. – Т.49(8). – С.1157-1160.

References

1. Yu Z.-X., Wang Y., Wang Y. [Transition-Metal-Catalyzed Cycloadditions for the Synthesis of Eight-Membered Carbocycles]. *Chem. Asian J.*, 2010, vol.5, pp.1072-1088.
2. Scheuer P. J. [Marine Natural Products. Chemical and Biological Perspectives]. New York, Academic Press, Inc, 1983, 442 p.
3. D'yakonov V. A., Kadikova G. N., Dzhemilev U. M. [Transition metal complex-mediated chemistry of 1,3,5-cycloheptatrienes]. *Russ. Chem. Rev.*, 2018, vol.87, pp.797-820.
4. Mach K., Antropiusova H., Petrusova L., Hanus V., Turecek F. [[6+2]Cycloadditions catalyzed by titanium complexes]. *Tetrahedron*, 1984, vol.40, pp.3295-3302.
5. Kreiter C. G., Kurz H. [Photochemische Reaktionen von ubergangsmetall-Olefin-Komplexen 6. Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-triene und ihre Chrom- und Molybdan-Komplexe]. *Chem. Ber.*, 1983, vol.116, pp.1494-1505.
6. Rigby J. H. [Chromium(0)-promoted higher-order cycloaddition reactions in organic synthesis]. *Tetrahedron*, 1999, vol.55, pp.4521-4538.
7. Achard M., Tenaglia A., Buono G. [First Cobalt(I)-Catalyzed [6 + 2] Cycloadditions of Cycloheptatriene with Alkynes]. *Org. Lett.*, 2005, vol.7, pp.2353-2356.
8. Zhang X., Wang J., Zhao H., Zhao H., Wang J. [Rhodium-Catalyzed [6+2] Cycloaddition of Internal Alkynes with Cycloheptatriene: Catalytic Study and DFT Calculations of the Reaction Mechanism]. *Organometallics*, 2013, vol.32, pp.3529-3536.
9. Tenaglia A., Gaillard S. [PtCl_2 -Catalyzed [6+2] Cycloaddition of Alkynes Tethered to Cycloheptatriene]. *Angew. Chem.*, 2008, vol.120, pp.2488-2491.
10. D'yakonov V. A., Kadikova G. N., Dzhemilev U. M. [Ti-catalyzed $[6\pi+2\pi]$ cycloadditions of allenes with 1,3,5-cycloheptatriene]. *Tetrahedron Lett.*, 2011, vol.52, pp.2780-2782.
11. Dzhemilev U. M., Kadikova G. N., Kolokoltsev D. I., D'yakonov V. A. [Catalytic $[6\pi+2\pi]$ -cycloaddition of alkenes, 1,2- and 1,3-dienes to 1,3,5-cycloheptatrienes involving Ti complexes]. *Tetrahedron*, 2013, vol.69, pp.4609-4611.
12. D'yakonov V. A., Kadikova G. N., Khalilov L. M., Dzhemilev U. M. [Titanium-catalyzed cycloaddition of cyclohepta-1,3,5-triene with spiro[cyclopropane-1,7'-norborna-2,5-diene]. *Russ. Chem. Bull.*, 2011, vol.60, pp.182-184.
13. D'yakonov V. A., Kadikova G. N., Khalilov, L.M., Dzhemilev U. M. [$[6\pi+2\pi]$ -Cycloaddition of α,ω -Diallenes and α,ω -Diacylenes to 1,3,5-Cycloheptatriene in the Presence of $\text{TiCl}_4\text{-Et}_2\text{AlCl}$]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2013, vol.49, pp.1139-1142.

Л. Х. Файзуллина (д.х.н., доц.)¹, Л. Ш. Карамышева (м.н.с.)¹,
Ш. М. Салихов (к.х.н., с.н.с.)¹, А. Д. Бадикова (д.х.н., проф., зав.каф.)²,
И.Б. Абдрахманов (д.х.н., проф., акад. АН РБ)¹, Ф. А. Валеев (д.х.н., проф., зав.лаб.)¹

РЕАКЦИИ ЛЕВОГЛЮКОЗЕНОНА И ЕГО α -БРОМПРОИЗВОДНОГО С АМИНАМИ

¹ Уфимский институт химии УФИЦ 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
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: badikova_albina@mail.ru

L. Kh. Faizullina¹, L. Sh. Karamysheva¹, Sh. M. Salikhov¹,
A. D. Badikova², I. B. Abdrakhmanov¹, F. A. Valeev¹

REACTIONS OF LEVOGLUCOSENONE AND ITS α -BROM DERIVATIVE WITH AMINES

¹ Ufa Institute of Chemistry of the UFRC of the RAS
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

С целью выяснения возможностей получения новых азотсодержащих биологически активных соединений разработаны условия реализации реакций Михаэля левоглюкозенона с анилином и его α -бромпроизводного с бутил- и бензиламинами. Путем взаимодействия левоглюкозенона с анилином в THF получен аза-аддукт Михаэля, а по реакции α -бромпроизводного левоглюкозенона с бензиламином и бутиламином в условиях межфазного катализа и ультразвукового облучения синтезированы хиральные азиридины.

Ключевые слова: азиридин; амины; α -бромлевоглюкозенон; левоглюкозенон; реакция Михаэля.

In order to study the possibilities of obtaining new nitrogen-containing biologically active compounds, conditions for implementing the Michael reactions of levoglucosenone with aniline and its α -bromo derivative with butyl and benzylamines have been developed. By reacting of levoglucosenone with aniline in THF an aza-Michael adduct was obtained, and chiral aziridines were synthesized by reacting of the α -bromo derivative of levoglucosenone with benzylamine and butylamine under phase-transfer catalysis and ultrasonic irradiation.

Key words: amines; aziridine; α -bromlevoglucosenone; levoglucosenone; Michael reactions.

Работа выполнена в рамках государственного задания (темы №122031400259-1 и №123011300044-5).

Спектры ЯМР записаны на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Химия» Уфимского института химии РАН и Регионального центра коллективного пользования «Агидель» Уфимского федерального исследовательского центра РАН.

The work was carried out within the framework of a state assignment (topics no.122031400259-1 and no.123011300044-5).

NMR spectra were recorded on the equipment of the Center for Collective Use of Scientific Equipment «Chemistry» of the Ufa Institute of Chemistry of the Russian Academy of Sciences and the Regional Center for Collective Use «Agidel» of the Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences.

Оптически активные амины и их производные представляют большой интерес как для создания современных лекарственных препаратов, так и для изучения фармакологической активности^{1–4}. Для синтеза оптически активных аминов удобным хиральным субстратом является левоглюкозенон^{5–8}. На сегодняшний день на основе левоглюкозенона получены аналоги природного *D*-глюкозамина, из которого синтезированы хиральные оксазолин и амидогликозиды некоторых монотерпенов, пурпурозамин *C*, ключевой фрагмент антибиотика гентамицина *C*_{1a}⁹.

Благодаря наличию сопряженных C=C и C=O связей левоглюкозенон в реакциях с бинуклеофилами приводит к конденсированным соединениям^{5–8}. Так, на основе левоглюкозенона **1** с использованием этилового эфира β -аминокапроновой кислоты, *N*-гексилнитроацетамида, амида α -нитропропионовой кислоты, мочевины, тиомочевины, *N*-нитро- и цианоганидина, производного α -аминазола, барбитуровой кислоты синтезированы азотсодержащие конденсированные гетероциклы, аннелированные углеводным фрагментом. Осуществлены синтезы хирального пирролидина по реакции Дильса-Альдера левоглюкозенона с *N*-металлированным азометилинидом и получены аддукты аза-Михаэля с производными 1,2,3-триазола. Следует также отметить, что все эти реакции в той или иной степени сопровождаются образованием продуктов самоконденсации левоглюкозенона^{5–8}.

Известно, что реакция левоглюкозенона с 2-аминопиридином приводит к продуктам 1,4-присоединения; к аддукту реакции аза-Михаэля и продукту 2+1 tandemной реакции аза-Михаэля-альдольной конденсации. Причем, оказалось, что при избытке левоглюкозенона **1** единственным соединением является последний продукт¹⁰. Привлекательным направлением является изучение взаимодействия анилина с левоглюкозеноном **1** в плане получения фармакоперспективных соединений, родственных таким хиральным представителям поликетидов, как флавоноиды или азафилоны^{11–12}. Для исследований на начальном этапе в этом направлении мы изучили реакцию левоглюкозенона **1** с анилином.

Вначале мы провели это превращение в условиях межфазного катализа аналогично описанной ранее реакции левоглюкозенона с резорцином¹³ и α -бромлевоглюкозенона с *gem*-замещенными динитросоединениями⁷.

Так, в присутствии K₂CO₃ при ультразвуковом воздействии при взаимодействии левоглюкозенона **1** с анилином выход аддукта аза-Михаэля **2** в толуоле составил 59%. Следует отметить, что присоединение анилина к левоглюкозенону **1** про-

текало за более короткое время (10 мин). При смешивании левоглюкозенона **1** с анилином в отсутствие растворителей аддукт 1,4-присоединения **2** получили за 5 мин с выходом 69%. В THF реакция протекала за 30 мин, выход аддукта Михаэля **2** составил 74% (схема 1).

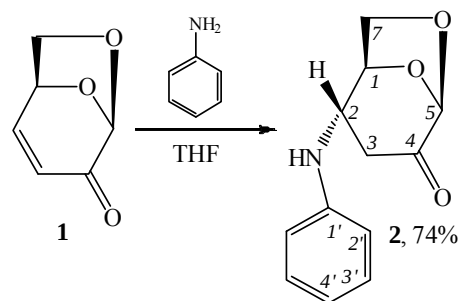


Схема 1

Структура соединения **2** доказана на основании спектров ЯМР ¹H и ¹³C. Атомы C-5 и C-1 бициклической системы левоглюкозенона в реакции не затрагиваются, они сохраняют свою абсолютную конфигурацию. Наличие корреляционных пиков H-3B/H-2' в спектре NOESY и KCCB ³J_{3A,2} = 6.5 Гц является доказательством *S*-конфигурации центра C-2 (рис. 1).

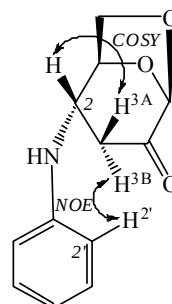


Рис. 1. NOE и COSY-взаимодействия в спектре соединения **2**

Известно, что α -галоидпроизводные левоглюкозенона в реакциях с бинуклеофилами приводят к продуктам tandemных превращений. Так, взаимодействием α -иодпроизводного левоглюкозенона с СН-кислотами получены хиральные циклопропаны, оксетены, функционализированные лактоны; а в реакциях α -бромлевоглюкозенона с 2,2-дизамещенными 1,3-динитропропанами синтезированы циклопентаннелированные производные^{5–8}. Исходя из этих данных, можно предположить, что реакция α -бромлевоглюкозенона **3**¹⁴ с анилином может привести к азотсодержащим гетероциклам – азиридидам, которые, как известно, проявляют широкий спектр биологической активности¹⁵.

К сожалению, реакцию присоединения анилина к α -бромлевоглюкозенону **3** осуществить не

удалось ни в среде THF, ни в условиях ультразвукового облучения. Исходный α -бромлевоглюкозенон **3** оставался инертным, а при увеличении времени реакции происходило образование ряда трудно идентифицируемых продуктов.

Тем не менее, при замене анилина на первичные алифатические амины – бутиламин и бензиламин – в толуоле при действии ультразвука и в присутствии K_2CO_3 нам удалось получить желаемые продукты tandemного превращения – азиридины **4** и **5** соответственно (схема 2). В то же время в реакциях с бензиламином и бутиламином левоглюкозенон **1** оставался инертным.

Низкие выходы соединений **4** и **5** (23-44%), по всей вероятности, связаны с невысокой стабильностью α -бромлевоглюкозенона **3** (схема 3).

По всей вероятности, на первой стадии протекает 1,4-присоединение анилина к α -бромлевоглюкозенону **3** с образованием промежуточного интермедиата А, после чего идет отщепление HBr и замыкание в цикл.

В спектре ЯМР 1H азиридина **5** протоны H(2) и H(4) проявляются при 2.21 и 2.24 м.д. соответственно в виде дублетов с $^3J_{4-2}$ 5.8 Гц, что характерно для *цис*-формы ¹⁶, а соответствующие им атомы углерода в спектре ЯМР ^{13}C проявляются при 37.98 и 40.41 м.д. Об образовании циклопропанового фрагмента с 2*S*- и 3*R*-конфигурацией также свидетельствуют корреляционные пики H-8A/H-2 и H-8A/H-4 в спектре NOESY и H-6/C-4, H-1/C-4, H-2/C-1'' и H-4/C-1'' в спектре HMBC.

Таким образом, осуществлен стереоконтролируемый синтез азо-аддукта Михаэля левоглюкозенона и анилина **2**. Оптимальными условиями получения соединения **2** являются эквимолярное соотношение реагентов, комнатная температура, растворитель THF, 30 мин.

Получены также хиральные азиридины взаимодействием α -бромпроизводного левоглюкозенона с бензиламином и бутиламином в толуоле в присутствии K_2CO_3 в условиях ультразвукового воздействия и межфазного катализа.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР записаны на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ РАН. Спектры ЯМР 1H и ^{13}C записывали на спектрометре Bruker AM-300 с рабочими частотами 300 (1H) и 75.47 МГц (^{13}C) соответственно и спектрометре Bruker Avance III, 500 МГц, растворитель $CDCl_3$, 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.

(1*S*,2*S*,5*R*)-2-(Фениламино)-6,8-диоксацикло[3.2.1]октан-4-он (**2**)

(а) К раствору 0.10 г (0.8 ммоль) соединения **6** в 7.0 мл толуола при комнатной температуре добавили 0.11 г (1.19 ммоль) анилина, 0.68 г (4.5 ммоль) K_2CO_3 и каталитические количества ди-гексил-18-краун-6. Облучали на ультразвуковом генераторе (УЗДН-2Т: на диапазоне 44 Гц и при мощности тока 80 мА) в течение 10 мин (контроль по ТСХ). Реакционную массу обработали 5.0 мл воды, экстрагировали EtOAc (3×7.0 мл), сушили

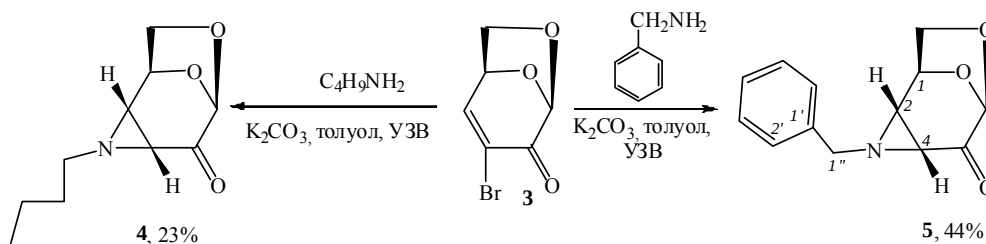


Схема 2

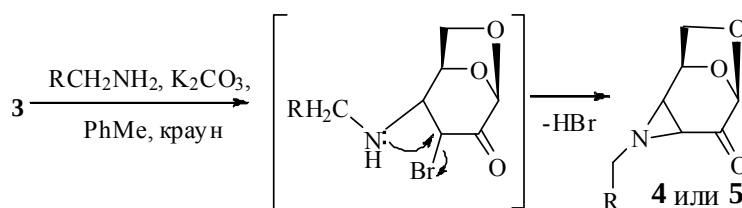


Схема 3

над MgSO_4 . Растворитель отогнали, остаток хроматографировали. Выход 0.10 г (59%).

(б) К 0.30 г (2.38 ммоль) левоглюкозенона **1** при комнатной температуре добавили 0.22 г (2.38 ммоль) анилина. Перемешивали 10 мин до окончания реакции (контроль по ТСХ); реакционная масса из желтого цвета перешла в красно-оранжевый. Затем реакционную массу разбавили системой (петролейный эфир-EtOAc, 5:1), сушили над MgSO_4 . Растворитель отогнали, остаток хроматографировали. Выход 0.36 г (69%).

(в) К 0.10 г (0.8 ммоль) левоглюкозенона **1** в 5.0 мл THF при комнатной температуре добавили 0.073 г (0.8 ммоль) анилина. Перемешивали 30 мин до окончания реакции (контроль по ТСХ), реакционную массу обработали 2.0 мл насыщенного раствора NH_4Cl , экстрагировали EtOAc (3×5.0 мл), сушили над MgSO_4 . Растворитель отогнали, остаток хроматографировали. Выход 0.13 г (74%).

Желтое маслообразное вещество. $[\alpha]_D^{20} -208^\circ$ (с 1.0, CHCl_3). R_f 0.3 (петролейный эфир-EtOAc, 5:1), пластинку прогнали 3 раза. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 2.55 (д, 1 H, H(3B), $^2J_{3B,3A} = 16.6$); 2.55 (д.д., 1H, H(3A), $^2J_{3A,3B} = 16.6$, $^3J_{3A,2} = 6.5$); 4.01-4.07 (м, 3H, H(2), H(7A), H(7B)); 4.73 (д.д., 1H, H(1), $^3J_{1,7A} = 4.5$, $^3J_{1,2} = 1.6$); 5.17 (с, 1H, H(5)); 6.58 (д, 2H, H(2'), H(6'), $^3J_{2',3'} = 7.7$); 6.78 (т, 1H, H(4'), $^3J_{4',3'} = 7.7$, $^3J_{4',5'} = 7.7$); 7.20 (т, 2H, H(3'), H(5'), $^3J_{3',2'} = 7.7$, $^3J_{3',4'} = 7.7$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 37.26 C(3); 53.59 C(2); 66.40 C(7); 76.03 C(1); 101.48 C(5); 113.81 C(2'+6'); 118.72 C(4'); 129.61 C(3'+5'); 145.39 C(1'); 119.06 C(4). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 220 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: C 65.80; H 5.91. $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 65.74; H 5.98.

(1S,2S,4R,6R)-3-Бутил-7,9-диокса-3-азатрицикло[4.2.1.02,4]нонан-5-он (**4**) получено согласно методике (а), описанной для соединения **2** из 0.22 г (1.1 ммоль) α -бромлевоглюкозенона **3**,

0.12 г (1.65 ммоль) бутиламина. Реакция проходила за 5 ч (контроль по ТСХ). Выход 0.05 г (23%). Желтое маслообразное вещество. $[\alpha]_D^{20} -36^\circ$ (с 1.0, CHCl_3). R_f 0.28 (петролейный эфир-EtOAc, 2:1). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 0.93 (т, 3 H, H(4'B), $^3J_{4',3'} = 7.2$); 1.34-1.42 (м, 2H, H(3'A), H(3'B)); 1.59-1.65 (м, 2H, H(2'A), H(2'B)); 2.02 (д, 1H, H(4), $^3J_{4,2} = 5.8$); 2.06 (д, 1H, H(2), $^3J_{2,4} = 5.8$); 2.37-2.50 (м, 2H, H(1'A), H(1'B)); 3.82 (д.д., 1H, H(8A), $^2J_{8B,8A} = 7.0$, $^3J_{8B,1} = 4.5$); 3.96 (д, 1H, H(8A), $^2J_{8A,8B} = 7.0$); 4.90 (д, 1H, H(1), $^3J_{1,8B} = 4.5$); 5.05 (с, 1H, H(6)). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 13.96 C(4'); 20.32 C(3'); 31.66 C(2'); 38.39 C(2); 40.41 C(4); 59.71 C(1'); 66.60 C(8); 71.25 C(1); 99.54 C(6); 193.90 C(5). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 198 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: C 60.87; H 7.55. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 60.90; H 7.67.

(1S,2S,4R,6R)-3-Бензил-7,9-диокса-3-азатрицикло[4.2.1.02,4]нонан-5-он (**4**) получено согласно методике (а), описанной для соединения **2** из 0.03 г (0.15 ммоль) α -бромлевоглюкозенона **3**, 0.023 г (0.22 ммоль) бензиламина. Реакция проходила за 2 ч (контроль по ТСХ). Выход 0.015 г (44%). Желтое маслообразное вещество. $[\alpha]_D^{20} -47^\circ$ (с 1.0, CHCl_3). R_f 0.18 (петролейный эфир-EtOAc, 2:1). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 2.21 (д, 1H, H(2), $^3J_{2,4} = 5.8$); 2.24 (д, 1H, H(4), $^3J_{4,2} = 5.8$); 3.51 (д, 1H, H(1''B), $^2J_{1''B,1''A} = 13.5$); 3.81 (д.д., 1H, H(8B), $^2J_{8B,8A} = 7.0$, $^3J_{8B,1} = 4.7$); 3.85 (д, 1H, H(1''A), $^2J_{1''A,1''B} = 13.5$); 3.97 (д, 1H, H(8A), $^2J_{8A,8B} = 7.0$); 4.89 (д, 1H, H(1), $^3J_{1,8B} = 4.7$); 5.08 (с, 1H, H(6)); 7.28-7.38 (м, 5H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 37.98 C(2); 40.41 C(4); 62.63 C(1''); 66.60 C(8); 71.21 C(1); 99.57 C(6); 127.65 C(4'); 127.92 C(2'+6'); 128.59 C(3'+5'); 137.11 C(1'); 193.56 C(5). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 232 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: C 67.48; H 5.65. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 67.52; H 5.67.

Литература

1. Hohne M., Bornscheuer U.T. Biocatalytic routes to optically active amines // *Chem.Cat.Chem.* – 2009. – V.1. – Pp.42-51.
2. Mitsukura K., Kuramoto T., Yoshida T., Kimoto N., Yamamoto H., Nagasawa T. A NADPH-dependent (S)-imine reductase (sir) from *Streptomyces sp. gf3546* for asymmetric synthesis of optically active amines: purification, characterization, gene cloning, and expression // *Applied microbiology and biotechnology*. – 2013. – V.97. – Pp.8079-8086.
3. Wang C., Xiao J., in *Stereoselective Formation of Amines*. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg. – 2014. – Pp.261-282.

References

1. Hohne M., Bornscheuer U.T. [Biocatalytic routes to optically active amines]. *Chem.Cat.Chem.*, 2009, vol.1, pp.42-51.
2. Mitsukura K., Kuramoto T., Yoshida T., Kimoto N., Yamamoto H., Nagasawa T. [A NADPH-dependent (S)-imine reductase (sir) from *Streptomyces sp. gf3546* for asymmetric synthesis of optically active amines: purification, characterization, gene cloning, and expression]. *Applied microbiology and biotechnology*, 2013, vol.97, pp.8079-8086.
3. Wang C., Xiao J. [Stereoselective Formation of Amines]. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014, pp.261-282.

4. Mangas-Sanchez J., Sharma M., Cosgrove S. C., Ramsden J. I., Marshall J. R., Thorpe Th. W., Palmer R.B., Grogan G., Turner N. J. Asymmetric synthesis of primary amines catalyzed by thermotolerant fungal reductive aminases // *Chem. Sci.*– 2020.– V.11.– Pp.5052-5057.
5. Мифтахов М.С., Валеев Ф.А., Гайсина И.Н. Левоглюкозенон: свойства, реакции и использование в органическом синтезе // *Успехи химии.*– 1994.– Т.63.– С.869-882.
6. Levoglucosenone and Levoglucosans: Chemistry and Applications / Ed. Z.J. Witczak.– ATL Press, , 1994.– 220 p.
7. Sarotti A. M., Zanardi M., Spanevello R. A., Suarez A. G. Recent applications of levoglucosenone as chiral synthon // *Curr. Org. Synth.*– 2012.– V.9.– Pp.439-459.
8. Comba M. B., Tsai Y., Sarotti A. M., Mangione M. I., Suarez A. G., Spanevello R. A. Levoglucosenone and its new applications: valorization of cellulose residues // *Eur. J. Org. Chem.*– 2017.– Pp.590-604.
9. Файзуллина Л. Х., Галимова Ю.С., Валеев Ф. А. Синтез ТБС-О-гликозида пурпурозамина на основе цирена // *ЖОрХ.*– 2021.– Т.57, №10.– С.1438-1443.
10. Самет А.В., Ямсков А.Н., Уграк Б.И., Семенов В.В. Синтез гетероциклических систем с углеводным фрагментом. Сообщение 4. Необычная реакционная способность левоглюкозенона в реакциях с α -аминоазолами и β -дикарбонильными соединениями // *Известия Академии наук СССР. Серия химическая.*– 1997.– №3.– С.553-558.
11. Gao J.M., Yang S.X., Qin J.C. Azaphilones: Chemistry and Biology // *Chem. Rev.*–2013.– V.113.– Pp.4755-4811.
12. Khurana N., Sharma S.B., Jafri A.A., Sharma A.M. Azaphilones: Their role in various biological activities // *Asian J. Biomed. Pharmaceut. Sci.*– 2017.– V.7.– Pp.34-43.
13. Файзуллина Л.Х., Халилова Ю.А., Валеев Ф.А., Павлов В.Н., Самородов А.В. Получение аддукта левоглюкозенона и резорцина и его *in vitro* антикоагулянтная и антиагрегантная активность // *Химия гетероциклических соединений.*– 2021.– Т.57.– С.966-969.
14. Word D.D., Shafizadeh F. Bromination of levoglucosenone // *Carbohydr. Res.*– 1981.– V.93.– Pp.284-287.
15. Degennaro L., Trinchera P., Luisi R. Recent advances in the stereoselective synthesis of aziridines // *Chem. Rev.*– 2014.– V.114, №16.– Pp.7881-7929.
16. Касрадзе В.Г., Гилязетдинова И.И., Куковинец О.С., Салимова Е.В., Налеухин И.В., Зайнуллин Р.А., Лобов А.Н., Спирихин С.Л., Галин Ф.З. Синтез дициклопропанов из 4,7,7-триметил-3-оксабицикло[4.1.0]гепт-4-ен-2-она // *ЖОрХ.*– 2007.– Т.43, №6.– С.838-842.
4. Mangas-Sanchez J., Sharma M., Cosgrove S. C., Ramsden J. I., Marshall J. R., Thorpe Th. W., Palmer R.B., Grogan G., Turner N. J. [Asymmetric synthesis of primary amines catalyzed by thermotolerant fungal reductive aminases]. *Chem. Sci.*, 2020, vol.11, pp.5052-5057.
5. Miftakhov M. S., Valeev F. A., Gaisina I. N. *Levoglucosenon: svoystva, reaktsii i ispol'zovaniye v organicheskom sinteze* [Levoglucosenone: the properties, reactions, and use in fine organic synthesis]. *Uspekhi khimii* [Russian Chemical Reviews], 1994, vol.63, pp.869-882.
6. [Levoglucosenone and Levoglucosans: Chemistry and Applications]. Ed. Z.J. Witczak. ATL Press, 1994, 220 p.
7. Sarotti A. M., Zanardi M., Spanevello R. A., Suarez A. G. [Recent applications of levoglucosenone as chiral synthon]. *Curr. Org. Synth.*, 2012, vol.9, pp.439-459.
8. Comba M. B., Tsai Y., Sarotti A. M., Mangione M. I., Suarez A. G., Spanevello R. A. [Levoglucosenone and its new applications: valorization of cellulose residues]. *Eur. J. Org. Chem.*, 2017, pp.590-604.
9. Faizullina L.K., Galimova Y.S., Valeev F.A. [Synthesis of purpurosamine TBDMS ether from cyrene]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2021, vol.57, no.10, pp.1628-1631.
10. Samet A.V., Yamskov A.N., Ugrak B.I., Semenov V.V. [Synthesis of heterocyclic systems with a carbohydrate fragment 4.* Unusual reactivity of levoglucosenone with respect to α -aminoazoles and β -dicarbonyl compounds]. *Russian Chemical Bulletin*, 1997, vol.46, no.3, pp.532-538
11. Gao J. M., Yang S. X., Qin J. C. [Azaphilones: chemistry and biology]. *Chem. Rev.*, 2013, vol. 113, pp. 4755-4811.
12. Khurana N., Sharma S.B., Jafri A.A., Sharma A.M. [Azaphilones: Their role in various biological activities]. *Asian J. Biomed. Pharmaceut. Sci.*, 2017, vol.7, pp.34-43.
13. Faizullina L.Kh., Khalilova Yu.A., Valeev F.A., Pavlov V.N., Samorodov A.V. [Preparation of the adduct of levoglucosenone and resorcinol and its *in vitro* antiplatelet and anticoagulant activity]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2021, vol.57, no.9, pp.966-969.
14. Word D.D., Shafizadeh F. [Bromination of levoglucosenone]. *Carbohydr. Res.*, 1981, vol.93, pp.284-287.
15. Degennaro L., Trinchera P., Luisi R. [Recent advances in the stereoselective synthesis of aziridines]. *Chem. Rev.*, 2014, vol.114, no.16, pp.7881-7929.
16. Kasradze V.G., Gilyazetdinova, I.I., Kukovinecs, O.S., Salimova E.V., Naleukhin I.V., Zainullin R.A., Lobov A.N., Spirikhin L.V., Galin F.Z. [Synthesis of dicyclopropanes from 4,7,7-trimethyl-3-oxabicyclo[4.1.0]hept-4-en-2-one]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2007, vol.43, no.6, pp.834-838.

С. А. Колобова (преп.), А. Н. Скорняков (асп.), Н. И. Петухова (к. биол. н., доц.),
В. Э. Алексеева (студ.), Л. Х. Халимова (к.т.н., доц.),
В. В. Зорин (чл.-корр. АН РБ, д.х.н., проф., зав. каф.)

ОКИСЛЕНИЕ ПИРОКАТЕХИНА С ПОМОЩЬЮ БИОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ СПОРООБРАЗУЮЩИХ БАКТЕРИЙ И БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра биохимии и технологии микробиологических производств
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: kulemza92@mail.ru

S. A. Kolobova, A. N. Skorniakov, N. I. Petukhova, V. E. Alekseeva, L. Kh. Khalimova, V. V. Zorin

CATECHOL OXIDATION BY THE BIOCOMPOSITE BASED ON BACTERIAL CELLULOSE AND SPORE-FORMING BACTERIA

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: kulemza92@mail.ru

Найдена культура спорообразующих бактерий *Bacillus sp.* BH4-2, проявляющая лакказную активность в отношении синингалдазина. Установлено, что лакказная активность культуры коррелирует со спорообразованием бактерий. Обнаружено, что споры бактерий в оптимальных условиях (pH 7.6 и 60°C) катализируют процесс полимеризации пирокатехина. На основе спор *Bacillus sp.* BH4-2 и бактериальной целлюлозы разработан биоккомпозит с лакказной активностью. Полимеризация пирокатехина в присутствии биоккомпозита протекает более эффективно, чем с использованием суспензии спор *Bacillus sp.* BH4-2. Показана возможность многократного использования биоккомпозита.

Ключевые слова: бактериальная целлюлоза; биоккатализ; иммобилизация; лакказа; пирокатехин; полимеризация.

Лакказы (бензендиол:кислород оксидоредуктазы, ЕС 1.10.3.2) способны катализировать окисление большого спектра химических соединений (фенолы, *p*- и *o*-дифенолы, полифенолы, ароматические амины и полиамины, тиофенолы и др.) молекулярным кислородом¹⁻⁵. Благодаря своей широкой субстратной специфичности, а также способности работать как в мягких, так и экстремальных условиях, лакказы нашли применение в различных промышленных процессах, таких как биodeградация ксенобиотиков, отбелива-

New spore-forming bacterium *Bacillus sp.* BH4-2 with laccase activity towards syringaldazine was found. A correlation between laccase activity and sporulation rate is established. It is found that in optimal conditions (pH 7.6, temperature 60 °C) bacterial spores catalyze catechol polymerization. A biocomposite material showing laccase activity based on bacterial cellulose combined with *Bacillus sp.* BH4-2 spores was designed. It is found that catechol polymerization provided by the biocomposite is more effective than by the spore suspension. The possibility of multiple reuse of the biocomposite was shown.

Key words: bacterial cellulose; biocatalysis catechol; immobilization; laccase; polymerization.

ние и окрашивание тканей, приготовление пищевых продуктов, синтез биологически активных веществ, производство красителей, электропроводящих полимеров¹⁻⁶.

Особый интерес вызывает способность лакказ осуществлять окислительную полимеризацию органических соединений⁷⁻¹². Такие процессы могут быть использованы в очистке сточных вод от токсичных соединений, поскольку образующиеся олигомеры и полимеры, как правило, менее токсичны по сравнению с мономерами, и их можно легко удалить путем фильтрования или осаждения⁸. Кроме того, с помощью лакказ мож-

Дата поступления 23.09.23

но синтезировать практически важные полимеры, обладающие антиоксидантной активностью, антимикробным действием, электропроводностью, способные служить носителем для адресной доставки лекарственных соединений^{6, 9–12}.

Показано, что полимеризация наиболее эффективно протекает с участием лакказ, иммобилизованных на носителях, которые стабилизируют активность фермента, а также контролируют региоселективность процесса, влияют на молекулярную массу и степень разветвленности продуктов^{7, 9}. Примечательно также, что с помощью иммобилизованной лакказы можно осуществлять модификацию самого носителя (биографтинг), улучшая или придавая ему новые свойства^{9, 12}.

В качестве перспективного носителя для иммобилизации лакказ рассматривается бактериальная целлюлоза – природный полимер, применение которого в области создания смарт-материалов¹ в настоящее время активно исследуется³. В частности, на основе бактериальной целлюлозы разрабатываются энзиматически активные композиты (биокатализаторы), содержащие клетки или ферменты микроорганизмов^{6, 14–18}. Показано, что иммобилизацией лакказ на бактериальной целлюлозе могут быть получены биокатализаторы для деградации синтетических красителей¹⁸, полимеризации органических соединений⁶.

Следует отметить, что большинство упомянутых выше работ в области полимеризации органических соединений выполнено с использованием препаратов грибных лакказ, которые зачастую характеризуются низкой стабильностью при высокой температуре и повышенных значениях pH среды, что ограничивает их применение в условиях промышленного производства¹⁹. Вместе с тем, известно, что лакказы, локализованные на поверхности спор бактерий рода *Bacillus*, отличаются высокой термостабильностью, галорезистентностью, устойчивостью к органическим растворителям и другим физико-химическим факторам^{19, 20}. Учитывая также, что производство ферментных препаратов экономически более затратно по сравнению с получением биомассы микроорганизмов, актуальным является изучение возможности применения спор бацилл, иммобилизованных в бактериальной целлюлозе, в процессах полимеризации фенолов.

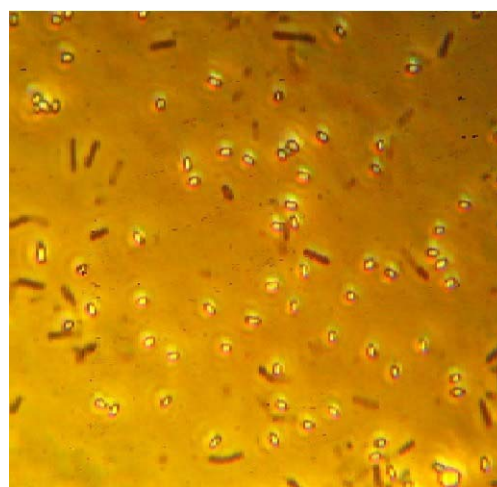
Целью данной работы явилось получение иммобилизованного биокомпозита с лакказной активностью на основе спор *Bacillus sp.* ВН4-2 и гель-пленки бактериальной целлюлозы, а также исследование возможности его применения для полимеризации пирокатехина.

В качестве продуцента лакказы была использована спорообразующая культура *Bacillus sp.* ВН4-2,

выделенная из сточных вод нефтехимического предприятия (рис. 1).



а



б

Рис. 1. Морфология колоний (а) и клеток со спорами (б) культуры *Bacillus sp.* ВН4-2

Исследование трансформации сиригальдазина (специфического субстрата лакказ²¹) с помощью биомассы различного возраста показало наличие лакказной активности у клеток культуры *Bacillus sp.* ВН4-2 (рис. 2).

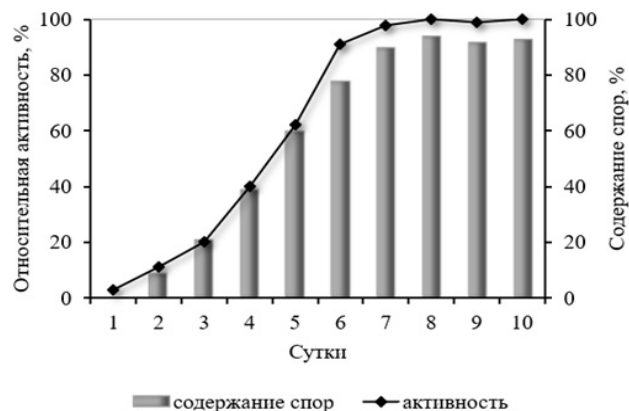


Рис. 2. Динамика спорообразования и изменения лакказной активности биомассы бактерий *Bacillus sp.* ВН4-2 при росте на агаризованной среде

Установлено, что изменение лакказной активности биомассы в зависимости от продолжительности культивирования коррелирует с процессом спорообразования (рис. 2). В молодых культурах с низким содержанием спор скорость окисления субстрата очень низкая. В старых культурах, состоящих на 93–97 % из спор, окислительная активность биомассы достигает максимального значения. Это показывает, что споры бактерий *Bacillus sp.* ВН4-2 обладают лакказной активностью.

С целью подбора оптимальных условий для лакказной активности спор *Bacillus sp.* ВН4-2 было исследовано влияние температуры и кислотности среды на окисление сиригальдазина в присутствии биомассы десятисуточной культуры. Было обнаружено, что наиболее активно реакция протекает при 60 °С и pH 7.6 (рис. 3).

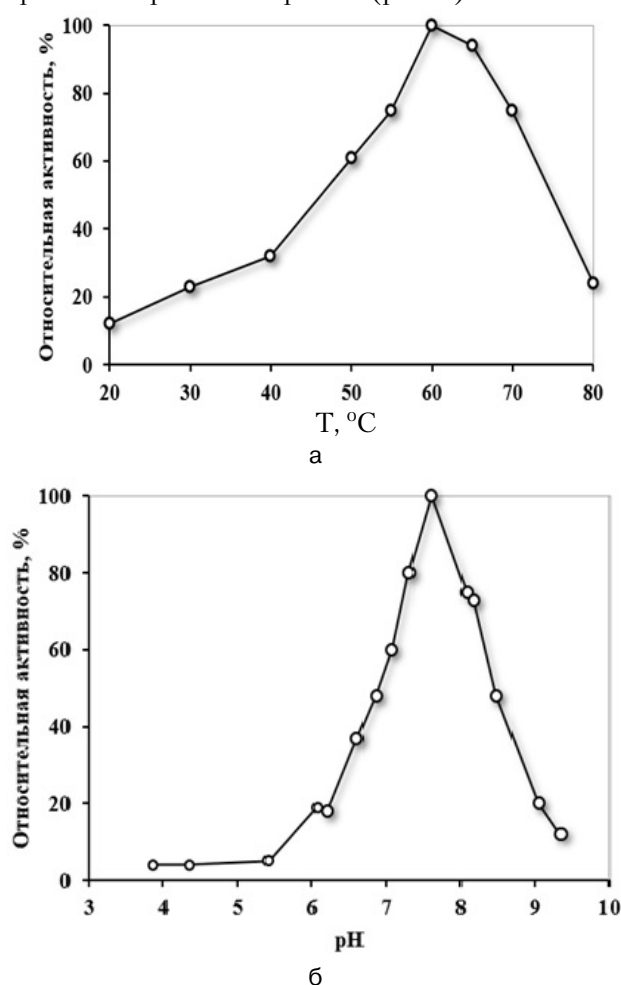


Рис. 3. Зависимость лакказной активности суспензии спор *Bacillus sp.* ВН4-2: а – от температуры; б – кислотности среды

Десятисуточная культура *Bacillus sp.* ВН4-2 была протестирована на способность к полимеризации пирокатехина в подобранных условиях (60 °С и pH 7.6). Биомассу бактерий в концентрации 200 мг/мл (по сырому весу) вносили в 0.05 М фосфатный буфер, содержащий 2 г/л пирокатехи-

на, и инкубировали при интенсивном перемешивании. За ходом реакции следили по изменению УФ и видимой области спектров образцов супернатантов реакционной смеси, а также по появлению в ней окрашенных продуктов полимеризации^{22, 24–26}.

Известно, что под действием лакказы происходит одноэлектронное окисление пирокатехина с образованием радикала *o*-бензосемихинона^{1, 7, 22–26}, который путем последующего ферментативного окисления или некаталитического диспропорционирования может превращаться в *o*-бензохинон^{1, 22, 23}, а также может вовлекаться в реакции некаталитической полимеризации (совместно с исходным субстратом или образовавшимся хиноном), образуя димеры, олигомеры и полимеры, в которых мономеры могут быть соединены между собой с помощью С–С или С–О–С связей²². Со временем полимерные продукты осаждаются в виде осадка темно-коричневого или черного цвета^{22, 24–26}.

Сообщается²², что в процессе трансформации пирокатехина с помощью лакказы гриба *Trametes versicolor* на спектрах в ультрафиолетовой области появляется хорошо выраженный пик при 410 нм, соответствующий *o*-бензохинону. Пик почти линейно увеличивался в течение первых 3 ч реакции и исчез только через 24 ч, как полагают, вследствие полимеризации хинона²². Появление пика при 408–410 нм отмечалось также при трансформации пирокатехина в присутствии ферментов грибов *Aspergillus nidulans*²⁴ и *Myceliophthora thermophila*^{25, 26}. Однако в случае лакказы *Myceliophthora thermophila* пик, соответствующий *o*-бензохинону, был небольшим и наблюдался только в начале реакции^{25, 26}.

Исследование трансформации пирокатехина с помощью суспензии спор *Bacillus sp.* ВН4-2 методом УФ-видимой спектроскопии показало увеличение полосы поглощения при 410 нм в ходе реакции, однако пик, соответствующий *o*-бензохинону, не образуется (рис. 4). Возможно, он небольшой и маскируется другими соединениями, образующимися в ходе реакции.

Вместе с тем было выявлено, что пик поглощения, увеличивающийся в ходе реакции, находится в более коротковолновой области ультрафиолетовой части спектра (315–330 нм, рис. 4). Кроме того, в конце трансформации появляется пик при 360–380 нм. Полученные данные согласуются с представленными в литературе результатами исследования полимеризации пирокатехина с помощью лакказы гриба *Myceliophthora thermophila*, для которой также было выявлено значительное увеличение поглощения в области около 300 нм (315 и 365 нм)²⁶. Аналогия прослеживается также и в видимой части спектра. В обоих случаях на-

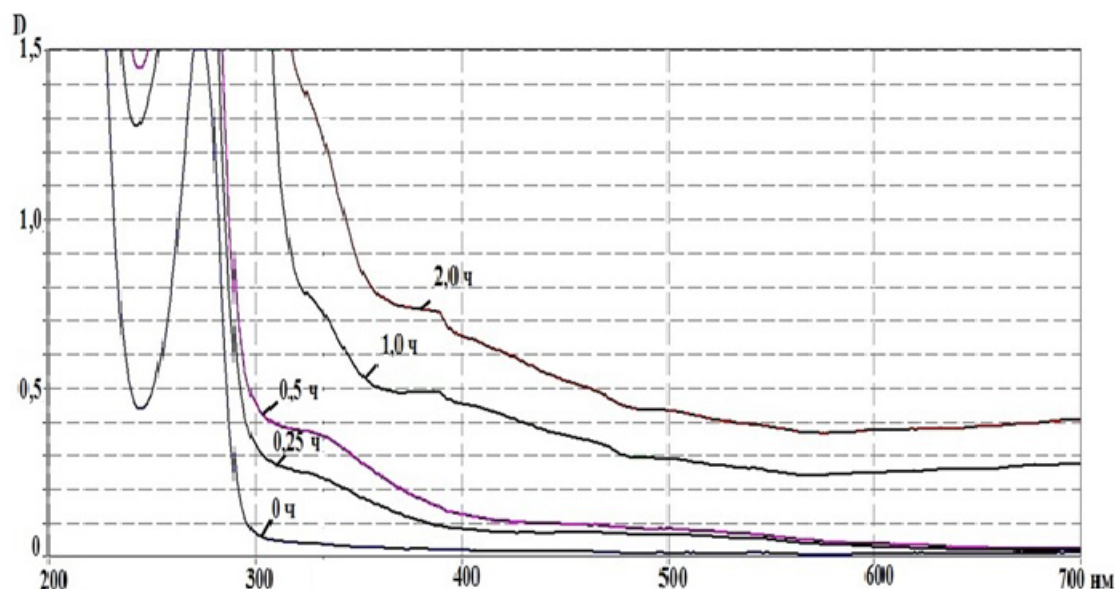


Рис. 4. УФ-видимые спектры поглощения субстрата и промежуточных продуктов при трансформации пирокатехина с помощью суспензии спор бактерий *Bacillus sp.* ВН4-2

блюдается увеличение интенсивности поглощения во всем диапазоне длин волн (от 450 до 700 нм), что, как полагают, связано с появлением окрашенных продуктов²⁶. В пользу такого предположения свидетельствует развитие окраски от бесцветного к коричневому цвету реакционной смеси со спорами бактерий *Bacillus sp.* ВН4-2 в ходе реакции.

Установлено также, что, как и в случае грибных лакказ^{22, 24-26}, при использовании спор *Bacillus sp.* ВН4-2 образуются нерастворимые в воде продукты, выпадающие в виде осадка черного цвета.

Таким образом, полученные результаты показывают, что споры бактерий *Bacillus sp.* ВН4-2 с лакказной активностью способны катализировать полимеризацию пирокатехина. Это делает перспективной разработку иммобилизованного биокатализатора с целью многократного использования спор бактерий.

Следует отметить, что успешные попытки иммобилизации бацилл на бактериальной целлюлозе уже предпринимались ранее²⁷, однако вопросы, связанные с использованием полученного биокомпозита для трансформации органических соединений, еще не изучались.

Для получения биокompозита очищенную пленку бактериальной целлюлозы, предварительно пропитанную питательной средой, инокулировали культурой бактерий *Bacillus sp.* ВН4-2 и культивировали при 30 °С для увеличения численности микроорганизмов и формирования спор. Спорообразование контролировали в гидролизатах пленок, полученных с помощью целлюлолитического препарата *Целлюлюкс F*. Для полимеризации пирокатехина использовали биокompо-

зит с выходом спор не менее 90%. В качестве контроля использовали гель-пленку целлюлозы без микроорганизмов и суспензию спор без целлюлозы.

В результате исследования динамики изменения поглощения при 320 нм было обнаружено, что в присутствии только бактериальной целлюлозы без клеток происходит медленное окисление пирокатехина (рис. 5). Использование суспензии спор или биокompозита значительно ускоряют процесс, причем в присутствии биокompозита достигается наибольшая скорость трансформации пирокатехина (рис. 5, 1 цикл). В присутствии суспензии спор пик поглощения увеличивается монотонно на протяжении всей реакции, тогда как при использовании биокompозита после 1.5 ч происходит снижение поглощения, сопровождающееся изменением окраски среды от бесцветной до коричневой, что указывает на дальнейшее превращение промежуточного продукта.

Установлено, что биокompозит может быть использован повторно для трансформации пирокатехина, по крайней мере, в течение 8 циклов. При этом скорость накопления продукта, характеризующегося максимумом поглощения в области 320 нм, увеличивается в последующих циклах, достигая максимального значения в течение 1 ч (рис. 5).

Обнаружено, что продукты полимеризации пирокатехина сорбируются пленкой бактериальной целлюлозы. После второго цикла гель-пленка целлюлозы становится коричневой, а после восьмого — черной (рис. 6).

Сравнение УФ-видимых спектров поглощения жидкой фракции двухчасовых образцов, полученных после первого и восьмого цикла трансформации, показало существенное увеличение

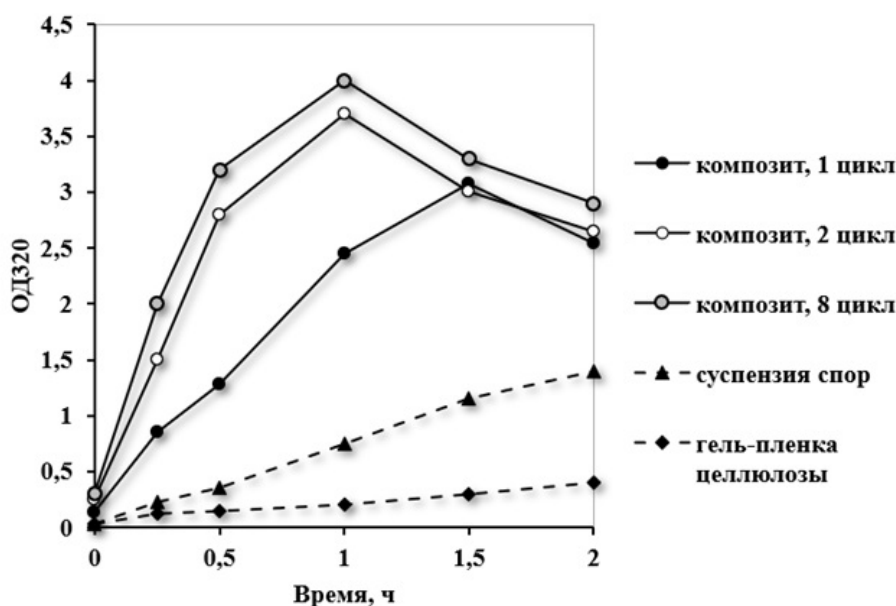


Рис. 5. Динамика оптической плотности образцов при 320 нм, отобранных в процессе окисления пирокатехина с помощью биокомпозита и суспензии спор бактерий *Bacillus sp.* ВН4-2



а



б



в

Рис. 6. Фотографии биокомпозита: а – перед трансформацией; б – после второго; в – после восьмого цикла трансформации пирокатехина

сигнала в области 400–700 нм и появление пика при 400 нм после многократного использования биокомпозита (рис. 7).

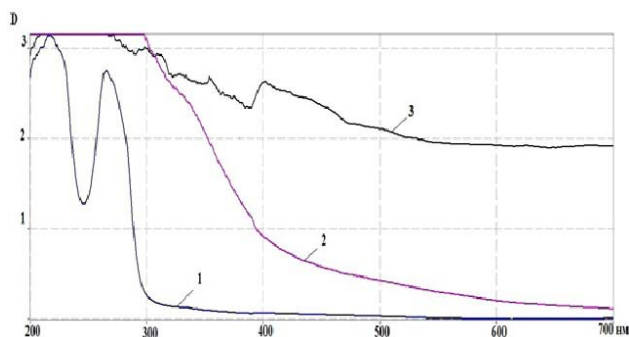


Рис. 7. УФ-видимый спектр субстрата (1) и продуктов после первого (2) и восьмого (3) цикла трансформации пирокатехина в присутствии биокомпозита

Можно полагать, что это различие может быть связано с разными скоростями образования или дальнейшего превращения промежуточных продуктов в первом и восьмом циклах. Однако нельзя исключить, что в первом цикле полимеризации промежуточные продукты сорбируются гель-пленкой целлюлозы более эффективно, чем после ее многократного использования.

Таким образом, показана перспективность использования иммобилизованных на бактериальной целлюлозе спор бактерий *Bacillus sp.* ВН4-2 с лакказной активностью в качестве биокатализатора окислительной полимеризации пирокатехина. Для установления состава полученных продуктов полимеризации требуются дополнительные исследования.

Полученные результаты могут представлять интерес для разработки методов очистки стоков от токсичного пирокатехина, который широко ис-

пользуется при производстве резины, красителей, пестицидов, пластиков, лекарственных и косметических средств²⁸.

Экспериментальная часть

В работе использовали спорообразующие бактерии *Bacillus sp.* ВН4-2 и уксуснокислые бактерии *Komagataeibacter sp.* НЦ-13 из рабочей коллекции культур микроорганизмов кафедры биохимии и технологии микробиологических производств УГНТУ.

Бактерии *Bacillus sp.* ВН4-2 выращивали на плотной питательной среде, содержащей панкреатический гидролизат рыбной муки и 1.5% агара. Уксуснокислые бактерии культивировали на среде Хестрина-Шрамма (глюкоза – 2%, пептон – 0.5%, дрожжевой экстракт – 0.5%, натрий фосфорнокислый двузамещенный – 0.27%, лимонная кислота – 0.15%)²⁹, содержащей 1% этанола. Питательные среды стерилизовали в автоклаве в течение 30 мин при температуре 120 °С.

Для исследования спорообразования и лакказной активности культуры *Bacillus sp.* ВН4-2 готовили суспензию микроорганизмов из биомассы, собранной с поверхности агаризованной питательной среды. Количество спор и вегетативных клеток бактерий в суспензии оценивали с помощью фазово-контрастной микроскопии. Содержание спор определяли по процентному соотношению количества спор от общего количества клеток. Лакказную активность суспензии спор *Bacillus sp.* ВН4-2 определяли при 55 °С с использованием синингалдазина в качестве субстрата. Окисление синингалдазина контролировали спектрофотометрически на спектрофотометре (СФ-2200, Россия), измеряя увеличение поглощения при 525 нм в течение 5 мин. Реакционная смесь (3 мл) содержала 100 мкл споровой суспензии (20 мг влажной биомассы), 2.4 мл фосфатного буфера (0.1 М, рН 7) и 0.5 мл раствора синингалдазина (0.5 мМ). Одна единица активности суспензии спор была определена как количество фермента, необходимое для окисления 1 моля субстрата в минуту. Влияние показателя рН на лакказную активность суспензии спор *Bacillus sp.* ВН4-2 определяли в диапазоне рН 3.8–9.4 с использованием синингалдазина в качестве субстрата в 0.1 М цитратном буфере (рН 3.8–6.4), фосфатном буфере (рН 6.0–8.0) и боратном буфере (рН 8.0–9.4) при температуре 55 °С. Оптимальную температуру исследовали в диапазоне температур от 20 до 70 °С при оптимальном значении рН 7.6.

Исследование трансформации пирокатехина с помощью суспензии спор *Bacillus sp.* ВН4-2 осуществляли при 60 °С в 0.05 М фосфатном буфере (рН 7.6). Биомассу семисуточной культуры бактерий в концентрации 200 мг/мл (по сырому весу) вносили в фосфатный буфер, содержащий 2 г/л пирокатехина, и инкубировали при интенсивном перемешивании. УФ-видимые спектры продуктов окисления субстрата записывали на спектрофотометре (СФ-2200, Россия). Образование окрашенных продуктов полимеризации субстрата оценивали визуально.

Биосинтез целлюлозы проводили в процессе культивирования уксуснокислых бактерий *Komagataeibacter sp.* НЦ-13 в статических условиях при 30 °С в колбах емкостью 250 мл, содержащих 100 мл среды Хестрина-Шрамма с 1% этанола, в течение 12 сут. По окончании синтеза пленки полимера извлекали из культуральной жидкости, промывали дистиллированной водой и помещали в 0.5 М раствор NaOH для разрушения клеток продуцента, которое осуществляли в автоклаве при температуре 121 °С в течение 30 мин. Затем полимерные пленки промывали дистиллированной водой и использовали для иммобилизации бактерий *Bacillus sp.* ВН4-2.

Для получения биоконкомпозита 1 мл суспензии клеток *Bacillus sp.* ВН4-2 наносили на поверхность гель-пленки бактериальной целлюлозы, пропитанной жидкой питательной средой для культивирования бацилл (10 мл), и выращивали культуру спорообразующих бактерий при 30 °С в течение 10 сут. О ходе спорулирования культуры судили по содержанию спор в суспензии клеток, полученной после гидролиза целлюлозы с помощью ферментного препарата *Целлолюкс F* (НПО «Сиббиофарм», Россия).

Для трансформации пирокатехина использовали пленки целлюлозы массой около 7 г, в которых содержание спор составляло не менее 90% от общего количества клеток. Трансформацию проводили при 60 °С в 20 мл фосфатного буфера (0.05 М, рН 7.6), содержащем 2 г/л пирокатехина, при интенсивном перемешивании. При повторном использовании биокатализатора жидкую фазу после окончания предыдущего цикла заменяли на свежий буфер, содержащий 2 г/л пирокатехина.

Все эксперименты проводили в трех повторностях. Полученные данные обрабатывали с использованием компьютерной программы MS Excel. Стандартное отклонение не превышало 5% от средних значений.

Литература

1. Cannatelli M. D., Ragauskas A. J. Two decades of laccases: advancing sustainability in the chemical industry // *Chem. Rec.*– 2017.– V.17, №1.– Pp.122-140.
2. Cardullo N., Muccilli V., Tringali C. Laccase-mediated synthesis of bioactive natural products and their analogues // *RSC Chem. Biol.*– 2022.– V.3, №6.– Pp.614-647.
3. Bassanini I., Ferrandi E. E., Riva S., Monti D. Biocatalysis with laccases: an updated overview // *Catalysts*.– 2020.– V.11, №7 (26).– Pp.1-30.
4. Galazka A., Jankiewicz U., Szczepkowski A. Biochemical characteristics of laccases and their practical application in the removal of xenobiotics from water // *App. Sci.*– 2023.– V.13, №7 (4394).– Pp.1-43.
5. Sondhi S., Chopra N. K., Kumar A., Gupta N. Laccase: A green solution for environmental problems // *Adv. Environ Eng Res.*– 2023.– V.4, №2 (030).– Pp.1-32.
6. Shim E., Su J., Noro J., Teixeira M. A., Cavaco-Paulo A., Silva C., Kim H. R. Conductive bacterial cellulose by in situ laccase polymerization of aniline // *PLoS One*.– 2019.– V.14, №4 (E02145464).– Pp.1-14.
7. Su J., Fu J., Wang Q., Silva C., Cavaco-Paulo A. Laccase: a green catalyst for the biosynthesis of polyphenols // *Crit Rev Biotechnol.*– 2018.– V.38, №2.– Pp.294-307.
8. Zhang F., Lian M., Alhadhrami A., Huang M., Li B., Mersal G. A. M., Ibrahim M. M., Xu M. Laccase immobilized on functionalized cellulose nanofiber/alginate composite hydrogel for efficient bisphenol A degradation from polluted water // *Adv Compos Hybrid Mater.*– 2022.– V.5.– Pp.1852-1864.
9. Nagarajan S., Nagarajan R., Kumar J., Salemme A., Togni A. R., Saso L., Bruno F. Antioxidant activity of synthetic polymers of phenolic compounds // *Polymers*.– 2020.– V.12, №1646.– Pp.1-27.
10. Latos-Brozio M., Masek A., Piotrowska M. Polymeric forms of plant flavonoids obtained by enzymatic reactions // *Molecules*.– 2022.– V.27, №3702.– Pp.1-27.
11. Su J., Noro J., Silva S., Fu J., Wang Q., Ribeiro A., Silva C., Cavaco-Paulo A. Antimicrobial coating of textiles by laccase *in situ* polymerization of catechol and *p*-phenylenediamine // *Reactive and Functional Polymers*.– 2019.– V.136.– Pp.25-33.
12. Slagman S., Zuilhof H., Franssen M. C. R. Laccase-mediated grafting on biopolymers and synthetic polymers: a critical review // *ChemBioChem*.– 2018.– V.19, №4.– Pp.288-311.
13. Gregory D. A., Tripathi L., Fricker A. T., Asare E., Orlando I., Raghavendran V., Roy I. Bacterial cellulose: A smart biomaterial with diverse applications // *Materials Science and Engineering: R: Reports*.– 2021.– V.145, 100623.– Pp.1-27.
14. Gilbert C., Tang T. C., Ott W., Dorr B. A., Shaw W. M., Sun G. L., Ellis T. Living materials with programmable functionalities grown from engineered microbial co-cultures // *Nature materials*.– 2021.– V.20, №5.– Pp.691-700.
15. Колобова С. А., Назмутдинов Д. З., Петухова Н. И. Бактериальная целлюлоза – перспективный материал для иммобилизации микроорганизмов-деструкторов фенола // *Баш. хим. ж.*– 2019.– Т.26, №1.– С.105-111.

References

1. Cannatelli M. D., Ragauskas A. J. [Two Decades of Laccases: Advancing Sustainability in the Chemical Industry]. *Chem. Rec.*, 2017, vol.1, pp.122-140.
2. Cardullo N., Muccilli V., Tringali C. [Laccase-mediated synthesis of bioactive natural products and their analogues]. *RSC Chem. Biol.*, 2022, vol.3, pp.614-647.
3. Bassanini I., Ferrandi E. E., Riva S., Monti D. [Biocatalysis with laccases: An updated overview]. *Catalysts*, 2020, vol.11, no.7(26), pp.1-30.
4. Galazka A., Jankiewicz U., Szczepkowski A. [Biochemical Characteristics of Laccases and Their Practical Application in the Removal of Xenobiotics from Water]. *Applied Sciences*, 2023, vol.13, no.7 (4394), pp.1-43.
5. Sondhi S., Chopra N. K., Kumar A., Gupta N. [Laccase: A green solution for environmental problems]. *Adv. Environ Eng Res.*, 2023, vol.4, no.2 (030), pp.1-32.
6. Shim E., Su J., Noro J., Teixeira M. A., Cavaco-Paulo A., Silva C., Kim H. R. [Conductive bacterial cellulose by in situ laccase polymerization of aniline]. *PLoS One*, 2019, vol.14, no.4 (E02145464), pp.1-14.
7. Su J., Fu J., Wang Q., Silva C., Cavaco-Paulo A. [Laccase: a green catalyst for the biosynthesis of polyphenols]. *Crit Rev Biotechnol.*, 2018, vol.38, no.2, pp.294-307.
8. Zhang F., Lian M., Alhadhrami A., Huang M., Li B., Mersal G. A. M., Ibrahim M. M., Xu M. [Laccase immobilized on functionalized cellulose nanofiber/alginate composite hydrogel for efficient bisphenol A degradation from polluted water]. *Adv Compos Hybrid Mater.*, 2022, vol.5, pp.1852-1864.
9. Nagarajan S., Nagarajan R., Kumar J., Salemme A., Togni A. R., Saso L., Bruno F. [Antioxidant activity of synthetic polymers of phenolic compounds]. *Polymers*, 2020, vol.12, no.1646, pp.1-27.
10. Latos-Brozio M., Masek A., Piotrowska M. [Polymeric forms of plant flavonoids obtained by enzymatic reactions]. *Molecules*, 2022, vol.27, no.3702, pp.1-27.
11. Su J., Noro J., Silva S., Fu J., Wang Q., Ribeiro A., Silva C., Cavaco-Paulo A. [Antimicrobial coating of textiles by laccase *in situ* polymerization of catechol and *p*-phenylenediamine]. *Reactive and Functional Polymers*, 2019, vol.136, pp.25-33.
12. Slagman S., Zuilhof H., Franssen M. C. R. [Laccase-mediated grafting on biopolymers and synthetic polymers: a critical review]. *ChemBioChem*, 2018, vol.19, no.4, pp.288-311.
13. Gregory D. A., Tripathi L., Fricker A. T., Asare E., Orlando I., Raghavendran V., Roy I. [Bacterial cellulose: A smart biomaterial with diverse applications]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2021, vol.145, no.100623, pp.1-27.
14. Gilbert C., Tang T. C., Ott W., Dorr B. A., Shaw W. M., Sun G. L., Ellis T. [Living materials with programmable functionalities grown from engineered microbial co-cultures]. *Nature materials*, 2021, vol.20, no.5, pp.691-700.
15. Kolobova S. A., Nazmutdinov D. Z., Petuhova N. I. *Bakterial'naya tsellyuloza – perspektivnyy material dlya immobilizatsii mikroorganizmov-destruktorov fenola* [Bacterial cellulose is a promising material for the immobilization of phenol degrading microorganisms]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2019, vol.26, no.1, pp.105-111.

16. Estevinho B.N., Samaniego N., Talens-Perales D., Fabra M.J., Lopez-Rubio A., Polaina J., Marin-Navarro J. Development of enzymatically-active bacterial cellulose membranes through stable immobilization of an engineered β -galactosidase // *International journal of biological macromolecules*.– 2018.– V.115.– Pp.476-482.
17. Buruaga-Ramiro C., Valenzuela S.V., Valls C., Roncero M.B., Pastor F.J., Diaz P., Martinez J. Bacterial cellulose matrices to develop enzymatically active paper // *Cellulose*.– 2020.– V.27, №6.– Pp. 3413-3426.
18. Unlu F., Boran F., Yesilada O., Koytepe S. Laccase immobilization on bacterial cellulose produced in a mulberry pomace waste extract medium: characterization and use for dye decolorization // *Journal of Applied Polymer Science*.– 2023.– V.140, №24.– E53952.
19. Zhou W., Guan Z-B., Cai Y-J., Chen Y., Zhang N., Li X-R. Preparation and characterization of immobilized spores with laccase activity from *Bacillus pumilus* W3 on DEAE-cellulose and their application in decolorization // *Brazilian Journal of Chemical Engineering*.– 2017.– V.34, №1.– Pp.41-52.
20. Sheng S., Farinas E. T. Laccase and its mutant displayed on the *Bacillus subtilis* spore coat for oxidation of phenolic compounds in organic solvents // *Catalysts*.– 2021.– V.11, №606.– Pp.1-13.
21. Claus H., Filip Z. The evidence of a laccase-like enzyme activity in a *Bacillus sphaericus* strain // *Microbiological Research*.– 1997.– V.152, №2.– Pp.209-216.
22. Dencheva N., Oliveira S., Braz J., Getya D., Malfois M., Denchev Z., Gitsov I. Magnetically responsive PA6 microparticles with immobilized laccase show high catalytic efficiency in the enzymatic treatment of catechol // *Catalysts*.– 2021.– V.11, №239.– Pp.1-27.
23. Sys M., Metelka R., Frangu A., Vytras K., Arbneshi T. Electrochemical study of *Trametes versicolor* laccase compatibility to different polyphenolic substrates // *Chemosensors*.– 2017.– V.5, №9.– Pp.1-11.
24. Sun X., Bai R., Zhang Y., Wang Q., Fan X., Yuan J., Wang P. Laccase-catalyzed oxidative polymerization of phenolic compounds // *Applied biochemistry and biotechnology*.– 2013.– V.171.– Pp.1673-1680.
25. Guimaraes C., Kim S., Silva C., Cavaco-Paulo A. *In situ* laccase-assisted overdyng of denim using flavonoids // *Biotechnol. J.*– 2011.– V.6, №10.– Pp.1272-1279.
26. Kim S., Silva C., Evtuguin D. V., Gamelas J. A., Cavaco-Paulo A. Polyoxometalate/laccase-mediated oxidative polymerization of catechol for textile dyeing // *Applied microbiology and biotechnology*.– 2011.– V.89.– Pp.981-987.
27. Savitskaya I. S., Shokatayeva D. H., Kistaubayeva A. S., Ignatova L. V., Digel I. E. Antimicrobial and wound healing properties of a bacterial cellulose based material containing *B. subtilis* cells // *Heliyon*.– 2019.– V.5, №10 (E02592).– Pp.1-11.
28. Das P., Barbora L., Das M., Goswami P. Highly sensitive and stable laccase based amperometric biosensor developed on nano-composite matrix for detecting pyrocatechol in environmental samples // *Sensors and Actuators B*.– 2014.– V.192.– Pp.737-744.
29. Hestrin S., Schramm M. Synthesis of cellulose by *Acetobacter xylinum*. 2. Preparation of freeze-dried cells capable of polymerizing glucose to cellulose // *Biochemical Journal*.– 1954.– V.58, №2.– Pp.345-352.
16. Estevinho B.N., Samaniego N., Talens-Perales D., Fabra M.J., Lopez-Rubio A., Polaina J., Marin-Navarro J. [Development of enzymatically-active bacterial cellulose membranes through stable immobilization of an engineered β -galactosidase]. *International journal of biological macromolecules*, 2018, vol.115, pp.476-482.
17. Buruaga-Ramiro C., Valenzuela S.V., Valls C., Roncero M.B., Pastor F.J., Diaz P., Martinez J. [Bacterial cellulose matrices to develop enzymatically active paper]. *Cellulose*, 2020, vol.27, no.6, pp.3413-3426.
18. Unlu F., Boran F., Yesilada O., Koytepe S. [Laccase immobilization on bacterial cellulose produced in a mulberry pomace waste extract medium: characterization and use for dye decolorization]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, vol.140, no.24, E53952.
19. Zhou W., Guan Z-B., Cai Y-J., Chen Y., Zhang N., Li X-R. [Preparation and characterization of immobilized spores with laccase activity from *Bacillus pumilus* W3 on DEAE-cellulose and their application in decolorization]. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2017, vol.34, no.1, pp.41-52.
20. Sheng S., Farinas E. T. [Laccase and its mutant displayed on the *Bacillus subtilis* spore coat for oxidation of phenolic compounds in organic solvents]. *Catalysts*, 2021, vol.11, no.606, pp.1-13.
21. Claus H., Filip Z. [The evidence of a laccase-like enzyme activity in a *Bacillus sphaericus* strain]. *Microbiological Research*, 1997, vol.152, no.2, pp.209-216.
22. Dencheva N., Oliveira S., Braz J., Getya D., Malfois M., Denchev Z., Gitsov I. [Magnetically responsive PA6 microparticles with immobilized laccase show high catalytic efficiency in the enzymatic treatment of catechol]. *Catalysts*, 2021, vol.11, no.239, pp.1-27.
23. Sys M., Metelka R., Frangu A., Vytras K., Arbneshi T. [Electrochemical study of *Trametes versicolor* laccase compatibility to different polyphenolic substrates]. *Chemosensors*, 2017, vol.5, no.9, pp.1-11.
24. Sun X., Bai R., Zhang Y., Wang Q., Fan X., Yuan J., Wang P. [Laccase-catalyzed oxidative polymerization of phenolic compounds]. *Applied biochemistry and biotechnology*, 2013, vol.171, pp.1673-1680.
25. Guimaraes C., Kim S., Silva C., Cavaco-Paulo A. [In situ laccase-assisted overdyng of denim using flavonoids]. *Biotechnol. J.*, 2011, vol.6, no.10, pp.1272-1279.
26. Kim S., Silva C., Evtuguin D. V., Gamelas J. A., Cavaco-Paulo A. [Polyoxometalate/laccase-mediated oxidative polymerization of catechol for textile dyeing]. *Applied microbiology and biotechnology*, 2011, vol.89, pp.981-987.
27. Savitskaya I. S., Shokatayeva D. H., Kistaubayeva A. S., Ignatova L. V., Digel I. E. [Antimicrobial and wound healing properties of a bacterial cellulose based material containing *B. subtilis* cells]. *Heliyon*, 2019, vol.5, no.10(E02592), pp.1-11.
28. Das P., Barbora L., Das M., Goswami P. [Highly sensitive and stable laccase based amperometric biosensor developed on nano-composite matrix for detecting pyrocatechol in environmental samples]. *Sensors and Actuators B*, 2014, vol.192, pp.737-744.
29. Hestrin S., Schramm M. [Synthesis of cellulose by *Acetobacter xylinum*. Preparation of freeze-dried cells capable of polymerizing glucose to cellulose]. *Biochemical Journal*, 1954, vol.58, no.2, pp.345-352.

Н. М. Мамедова (к.х.н., в.н.с.)

ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования Азербайджанской Республики,
лаборатория «Исследование антимикробных свойств и биоповреждений»
Республика Азербайджан, AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: nkpi@nkpi.az

N. M. Mammadova

VEGETABLE OIL BASED CORROSION INHIBITORS

Y. H. Mamedaliyev's Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education
30, Khojaly ave. 30, AZ1025, Baku, Republic of Azerbaijan; e-mail: nkpi@nkpi.az

Показаны результаты исследований в области разработки и получения новых эффективных ингибиторов коррозии на основе жирных кислот и других производных растительных масел. Показаны преимущества и перспективы использования ингибиторов коррозии на основе растительных масел в нефтеперерабатывающей и газохимической промышленности. Кроме того, сообщаются результаты собственных исследований автора, посвященных получению новых производных жирных кислот ряда растительных масел (хлопковое, подсолнечное, кукурузное, пальмовое масла) и возможности их применения в качестве ингибиторов коррозии

Ключевые слова: антикоррозионный эффект; ингибиторы коррозии; растительные масла; скорость коррозии; эффективность ингибирования.

В последние годы одной из ключевых проблем современной нефте- и газоперерабатывающей промышленности является разработка новых эффективных ингибиторов коррозии на базе доступного сырья. В этом направлении стали проводиться исследования по разработке ингибиторов коррозии на базе растительных масел. В этой связи проведено большое количество исследований, результаты которых представлены в настоящей работе. Так, сообщается ¹, что в последнее время исследования в области науки и техники направлены на синтез, проектирование, разработку и потребление экологически безопасных химических веществ для замены традиционных токсичных химических веществ. Это связано с растущими требованиями понимания сохранения и строгих экологических правил. В настоящее время различные экологически чистые альтернативы, полученные из природных ресурсов, таких как биополимеры,

Дата поступления 29.01.23

The presented work shows the results of research in the development and production of new effective corrosion inhibitors based on fatty acids and other derivatives of vegetable oils. The advantages and prospects of using corrosion inhibitors based on vegetable oils in the oil refining and gas chemical industries are shown. In addition, the results of the author's own research on the preparation of new fatty acid derivatives of a number of vegetable oils (cotton, sunflower, corn, palm oils) and the possibility of their use as corrosion inhibitors are reported.

Key words: anti-corrosion effect; corrosion inhibitors; corrosion rate; inhibition efficiency; vegetable oils.

растительные экстракты, химические лекарства и др. широко используются для замены токсичных ингибиторов коррозии.

Обзор литературы показал, что производные жирных кислот, такие как этиловый эфир, этоксид, сульфат, имидазол, сульфатно-аминная соль, гидразиды, тиосемикарбазиды, фенилгидразиды, триазолы, оксадиазолы, фенилтиосемикарбазид и т. д., были эффективными ингибиторами коррозии мягкой стали в агрессивных средах.

В работе ² представлены результаты исследований по приготовлению ингибиторов коррозии на основе некоторых видов растительных масел с помощью весовых методов потери и линейной поляризации защитной способности синтезированных ингибиторов. Исследована CO₂-содержащая минерализованная среда. Показана сравнительная оценка промышленного ингибитора и синтезированных на основе растительных масел ингибиторов.

Два разных природных растительных масла (масло семян кресс-салата и льняное масло), были химически модифицированы с помощью нового синтеза в одном реакторе для получения амидов, полученных из жирных кислот ³. Они характеризовались своей способностью предотвращать коррозию углеродистой стали в сильно перемешиваемой аэрированной морской воде, одной из самых агрессивных природных сред. Сообщается об эффективности ингибитора коррозии до 99.6% или коэффициенте снижения скорости коррозии 250 в этой среде. Стратегия одnoreакторного синтеза означает, что ингибиторы коррозии можно производить с очень низкими затратами.

В другой работе ⁴ представлен новый одnoreакторный синтез амидов жирных кислот, полученных из натуральных растительных масел. Ряд растительных масел (льняное, подсолнечное, арахисовое, кресс-салат, миндальное и масло канолы) были этерифицированы с помощью реакции переэтерификации. Затем следовало добавление аммиака (NH₃) в условиях кипячения с обратным холодильником для получения соответствующего амида жирной кислоты. За ходом реакции качественно следили с использованием метода тонкослойной хроматографии (ТСХ) с этилацетатом в качестве элюента. Инфракрасную спектроскопию с преобразованием Фурье (FTIR) использовали для исследования различных образцов реакционной смеси с целью определения трансформации функциональной группы. Цель работы состоит в том, чтобы попытаться производить эффективные ингибиторы коррозии по очень низкой цене. Исследования коррозии проводились на продукте реакции без очистки или выделения, опять же для снижения коммерческих затрат. Коррозионные исследования углеродистой стали проводились в интенсивно перемешиваемой аэрированной морской воде, одной из самых агрессивных природных сред. Измерения скорости коррозии регистрировали для определения скорости коррозии по потере массы в течение определенного периода времени (одна неделя). LPr регистрировали с помощью потенциостата Gamry, а потерю массы регистрировали с использованием аналитических весов 0.1 мг. Результаты показали корреляцию между ме-

тодами ТСХ и ИК-Фурье, что свидетельствует об успешном протекании реакции и трансформации функциональных групп.

В табл. 1 авторы показали результаты исследований антикоррозионных свойств амидных производных вышеуказанных масел

В работе ⁵ предложено использовать растительное и животное сырье для получения ингибиторов коррозии нефтеперерабатывающего оборудования. Синтезированы ингибиторы коррозии на основе растительного масла и животного жира с ди- и триэтаноламином, получены азотсодержащие ингибиторы коррозии, определены их физико-химические параметры. Весовым методом определено защитное действие полученных ингибиторов на сталь Ст20 в двухфазной агрессивной среде, моделирующей условия предварительной подготовки нефти на установках электрообессаливания и осушки. Показано, что ингибиторы на основе растительного и животного сырья, полученные при определенных условиях синтеза, способны защищать металлическую поверхность нефтеперерабатывающего оборудования.

В работе ⁶ критически рассматриваются ингибиторы коррозии из экстрактов зеленых растений с особым акцентом на их эффективность. Кроме того, был составлен исчерпывающий список потенциально эффективных растительных экстрактов. Также было исследовано успешное использование встречающихся в природе веществ для ингибирования коррозии металлов в кислой и щелочной среде. Результаты показали, что скорость коррозии мягкой стали в 1 М HCl и 0.5 М H₂SO₄ уменьшается с увеличением концентрации экстрактов бананов. Таким образом, ингибиторы коррозии на основе растительных экстрактов представляют собой надежную экономичную экологически чистую альтернативу ингибиторам коррозии благодаря их доступности и эффективности.

Применение ингибиторов зеленой коррозии, которые снижают скорость коррозии до соответствующего уровня с минимальным воздействием на окружающую среду, является одним из новых ключевых подходов к борьбе с коррозией в современном обществе ⁷. С точки зрения совместности с окружающей средой эта область иссле-

Таблица 1

Антикоррозионные свойства амидных производных растительных масел

Образцы	Количество ингибитора, ppm	Потеря массы, г/см ²	Время, ч	Скорость коррозии, мм/год	Коррозионный эффект, %
Миндальное	1000	0.023	168	0.152	92
Кресс-салат	1000	0.023	168	0.152	92
Льняное	1000	0.016	168	0.106	95
Арахисовое	1000	0.0408	168	0.269	86
Подсолнечное	1000	0.018	168	0.119	94
Контроль	0	0.291	168	1.92	0.0

дований претерпевает значительные изменения. В настоящее время из-за растущей экологической осведомленности ингибиторы коррозии подлежат строгим ограничениям и правилам, применяемым природоохранными агентствами в ряде стран. Согласно этим требованиям, эти химические вещества должны быть экологически приемлемыми и безопасными. В свете этого в последние годы были предприняты интенсивные исследования, направленные на разработку ингибиторов зеленой коррозии из растительных экстрактов. Доступность, недорогие, биоразлагаемые и безопасные вещества делают эти вещества многообещающими альтернативами опасным традиционным ингибиторам коррозии. Цель этой обзорной статьи состоит в том, чтобы кратко обобщить подборку недавних работ по использованию растительных экстрактов в качестве устойчивых и зеленых ингибиторов коррозии. Кроме того, обсуждались преимущества и недостатки использования этих веществ для защиты металлов.

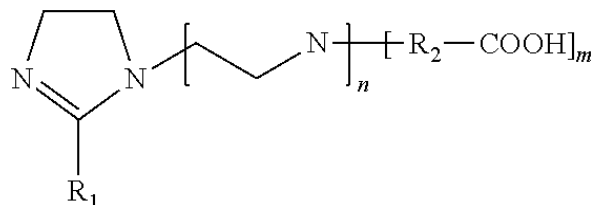
Строгое экологическое законодательство и растущая экологическая осведомленность среди ученых привели к разработке «зеленых» альтернатив для смягчения коррозии. В работе ⁸ был проведен обзор литературы по ингибиторам зеленой коррозии, и были выделены характерные особенности. Среди исследованных листьев экстракт *Andrographis paniculata* показал лучшую эффективность ингибирования (98%), чем экстракт других листьев. *Strychnos nuxvomica* показал лучшее ингибирование (98%), чем другие экстракты семян. *Moringa oleifera* показана как хороший ингибитор коррозии мягкой стали в 1М HCl с эффективностью ингибирования 98% среди исследованных фруктовых экстрактов. *Vasopa monnieri* показала, что ее максимальная эффективность ингибирования составляет 95% при 600 ppm среди исследованных экстрактов стебля. Было обнаружено, что все указанные растительные экстракты ингибируют коррозию мягкой стали в кислой среде.

Использование ингибиторов коррозии является экономически эффективной стратегией уменьшения коррозии углеродистой стали ⁹. Все больше внимания уделяется разработке и использованию недорогих, биоразлагаемых и экологически безопасных составов ингибиторов. Экстракты на растительной основе оценивались во многих исследованиях с использованием множества электрохимических методов и методов характеристики. Хотя растительные экстракты кажутся многообещающими альтернативами коммерчески синтезируемым ингибиторам, требуется значительная оптимизация. Большинство исследований растительных экстрактов не выясняют влияние других синергетических комбинаций в ком-

мерческих составах ингибиторов. Поэтому дальнейшее развитие растительных экстрактов в качестве ингибиторов коррозии представляет значительный интерес.

В статье ¹⁰ исследователи рассмотрели использование ингибиторов зеленой коррозии на основе растительных экстрактов для смягчения коррозии углеродистой стали. В обзоре также обсуждалась их эффективность в предотвращении коррозии, вызванной H₂SO₄, HCl и CO₂.

Изобретение ¹¹ направлено на создание новых ингибиторов коррозии для контроля коррозии трубопроводов из низкоуглеродистой стали, по которым транспортируются различные топливные продукты, полученные на нефтеперерабатывающих заводах или в нефтехимических процессах. Композиция содержит активные ингибиторы имидазолина, полученные из растительного масла, выбранного из группы, состоящей из подсолнечного, рапсового, соевого, сафлорового, кукурузного и их смесей, которые реагируют с полиалкилированными полиаминами, такими как диэтилентриамины (ДЭТА), триэтилентетрамин (ТЭТА) и тетраэтиленпентамин (ТЭПА). Имидазолин реагирует с 1–3 молями карбоновой кислоты, содержащей 2–6 атомов углерода. Полученный продукт готовят с 50–60 % вес. ароматического растворителя и от 10 до 20 % вес. спирта. Композиции оценивали в кислых средах по методам NACE TM0172 и ASTM G 185. В общем случае предложенные ингибиторы коррозии можно представить в следующем виде:



где R₁ – радикал из функциональных групп растительных масел, имеющих C₈–C₂₂ атомов углерода, который может быть насыщенным, мононенасыщенным или полиненасыщенным;

R₂ – алкильный радикал карбоновой кислоты с 2–6 атомами углерода;

$n = 1-3; \quad m = 1-3.$

Молекулы жирных кислот 9,12,15-октадекатриеновой кислоты (C18:3), 9,12-октадекадиеновой кислоты (C18:2) и гексадекановой кислоты (C16:0), обладающие активными функциональными группами со способностью к быстрому переносу электронов предложены для эффективного ингибирования коррозии мягкой стали ¹². В связи с этим микроводоросль *Scenedesmus* выделе-

на, и ее жирные кислоты были изучены, чтобы подтвердить адсорбционное поведение, объясняя антикоррозионную эффективность мягкой стали в 1 М растворе HCl за счет образования каркаса металл–ингибитор. Электрохимический анализ был использован для подтверждения превосходной эффективности ингибирования коррозии при оптимальной концентрации 36 частей на миллион с максимальной эффективностью ингибирования 95.1%. Результаты металлографии с молекулами ингибитора или без него показали значительные изменения в морфологии поверхности образца из мягкой стали с постепенным увеличением времени погружения (72 ч). Было подчеркнуто, что в реакции выделения водорода наблюдается тенденция значительного уменьшения образования пузырьков в присутствии ингибитора по сравнению только с 1 М раствором HCl. Квантово-химические расчеты, выполненные с помощью теории функционала плотности, определили значительную эффективность адсорбции, основанную на донорно-акцепторной способности между металлической поверхностью и молекулами ингибитора.

Ингибирующее действие производных жирных кислот, а именно гидразида пальмитата (РН), гидразида N-этилиденпальмитата (ЕРН) и гидразида N-фенилметиленпальмитата (РРН) на мягкую сталь в 1 М соляной кислоте, исследовали с использованием потенциала разомкнутой цепи, линейной поляризации и электрохимического анализа ¹³ методом импедансной спектроскопии. Было замечено, что эффективность ингибирования возрастала с увеличением концентрации ингибитора и температуры тестируемой среды и достигает максимального значения 85% в присутствии 200 мг/л ингибиторов ЕРН и РРН при 308 ± 1 К. Установлено, что эффективность ингибиторов находится в следующем порядке: РРН > ЕРН > РН. Адсорбция этих ингибиторов на поверхности мягкой стали подчиняется изотерме адсорбции Ленгмюра. Они действуют как ингибиторы смешанного типа.

С использованием биолюминесцентного метода определения внутриклеточной концентрации АТФ исследована биоцидная активность углекислотных ингибиторов коррозии (КИ) на основе жирных кислот различных растительных масел в отношении клеток бактерий, катализирующих процессы биокоррозии ¹⁴. Показано, что все полученные КИ проявляли биоцидную активность, при этом наиболее эффективными были амидные комплексы жирных кислот. Их активность в 4.6 раза превышала активность неамидных комплексов. Установлено, что минимальная ингибирующая концентрация, вызывающая гибель всех групп бактерий, для большинства КИ находится в пределах 100–170 мг/мл, а наилучшие био-

цидные свойства в отношении нефтеокисляющих бактерий рода *Pseudomonas* отмечены для КИ, приготовленный из кукурузного масла (27 мг/мл).

Сообщается ¹⁵, что сталь является самым важным инженерным и строительным материалом в мире. Проблемы коррозии стали привлекли значительное внимание из-за их воздействия на материалы. Коррозия имеет не только экономические последствия, но и социальные, и они связаны с безопасностью и здоровьем людей, работающих на предприятиях или проживающих в близлежащих городах. Использование ингибиторов является одним из наиболее практичных методов защиты от коррозии. Органические соединения исследуются как ингибиторы коррозии, но, к сожалению, большинство из этих соединений не только дороги, но и токсичны для живых существ. Жирные кислоты, извлеченные из растений, стали экологически приемлемым, легкодоступным и возобновляемым источником ингибиторов. Многие молекулы ингибиторов коррозии были синтезированы путем дериватизации жирных кислот, экстрагированных из растительных масел.

Методом выделения водорода при 30, 40, 50 и 60 °C изучены ингибирующие свойства флавоноидов, выделенных из *Gongronema latifolium* (FEGl), и неочищенных спиртовых экстрактов из *Gongronema latifolium* (EEGL) в отношении коррозии мягкой стали в H₂SO₄ ¹⁶. Результаты показали, что экстракты действуют, как хорошие ингибиторы коррозии мягкой стали в 5.0 М растворе H₂SO₄. Было обнаружено, что эффективность ингибирования увеличивается с увеличением концентрации экстракта и снижается с повышением температуры. Порядок эффективности был EEGL > FEGl. Экспериментальные данные хорошо укладываются в изотерму адсорбции Ленгмюра. На основе данных, полученных для энергий активации ингибированной и неингибированной систем, предложен физический механизм адсорбции экстрактов на поверхности мягкой стали.

Порошок кожуры маниоки (СРР) использовался в качестве ингибитора сырой коррозии для снижения скорости коррозии мягкой стали (MS) (R_c) в кислой среде ¹⁷. Метод потери веса использовали для исследования R_c и эффективности ингибирования (IE) образца из мягкой стали в неингибированном и ингибированном 1.0 М растворе HCl с дозировками СРР 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 и 1.0 г для заданного количества погружения в течение от 24 до 120 ч. Результаты показывают, что ингибирующее действие СРР увеличивалось по мере увеличения доз ингибитора с 0.2 до 1.0 г, но уменьшалось с увеличением времени погружения, что свидетельствует о том, что более длительное время погружения неблагоприятно. Доза СРР 1.0 г дос-

тигла наивысшей эффективности ингибирования 86.77% после 24-часового погружения. Исследование оптимизации с помощью методологии поверхности отклика (RSM) показывает, что оптимальные условия оцениваются при дозировке 1.0 г CPP и периоде погружения 57 ч с эффективностью 87.20%. Термодинамический анализ показал, что процесс ингибирования протекает самопроизвольно и подчиняется изотерме Ленгмюра, а механизм ингибирования склонен к хемосорбции.

Ингибирование коррозии мягкой стали в 0.5 М H_2SO_4 в присутствии этанольного экстракта листьев маниока (*Manihot esculenta*) (ECLE) был исследован с использованием Фурье-трансформационной ИК-спектроскопии, сканирующая электронная микроскопия, а также методов дисперсионной рентгенографии (EDX), потери веса и потенциодинамической поляризации. Результаты показали, что добавление ECLE ингибирует коррозию мягкой стали в 0.5 М H_2SO_4 и действует как хороший ингибитор. Эффективность ингибирования возрастает с увеличением концентрации ECLE и уменьшается с повышением температуры. Адсорбция ECLE на поверхности мягкой стали соответствует изотерме адсорбции Ленгмюра. Поляризационные измерения показали, что ECLE действует как смешанный ингибитор. Значение свободной энергии адсорбции указывало на то, что адсорбция молекул ингибитора типична для физической адсорбции.

В работе ¹⁹, чтобы уменьшить коррозионное воздействие соляной кислоты на мягкую сталь, в качестве ингибитора коррозии был добавлен полярный экстракт кожуры какао *Theobroma*. Коррозионное поведение металла исследовали с помощью статических ускоренных коррозионных испытаний, включающих метод потери веса и электрохимическую поляризацию. Мягкую сталь, содержащую 0.3 % углерода, выдерживали в 1.5 М растворе HCl с 0–2.5 % полярного экстракта *Theobroma cacao* от 48 до 768 ч при комнатной температуре (298 К). Раствор также нагревали от 303 до 323 К в течение 192 ч для получения эффективности ингибирования при более высоких рабочих температурах. Морфологию поверхности образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа. При этом адсорбированную пленку на поверхности мягкой стали измеряли с помощью инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье. Результаты коррозионных испытаний показали, что эффективность ингибирования значительно возрастает до 96% с увеличением содержания полярного экстракта *Theobroma cacao*. Однако эффективность ингибирования несколько снижается с повышением температуры. Механизм ингибирования полярного экстракта

Theobroma cacao на поверхности мягкой стали в основном представляет собой химическую адсорбцию, при которой полярный экстракт *Theobroma cacao* отдает пару электронов для образования координационной ковалентной связи с ионами Fe^{2+} , а затем образует металлоорганическое соединение на поверхности мягкой стали. Затем состояние поверхности улучшается благодаря адсорбции для формирования защиты от коррозии. Добавление полярного экстракта *Theobroma cacao* в HCl очень эффективно снижает коррозионное воздействие на мягкую сталь.

Ингибирующие свойства и адсорбция некоторых ингибиторов, синтезированных на основе растительных масел (подсолнечного и хлопкового), на углеродистой стали в растворе, насыщенном CO_2 , исследованы с помощью линейно-поляризационных измерений скорости коррозии и поверхностного натяжения ²⁰. Результаты показали, что все синтезированные ингибиторы являются хорошими ингибиторами и их эффективность ингибирования значительно возрастает с увеличением концентрации поверхностно-активного вещества. Эффективность ингибирования у ПАВ, полученных на основе подсолнечного масла, выше, чем у ПАВ, полученных на основе хлопкового масла при тех же условиях. Установлено, что адсорбция всех ингибиторов на поверхности углеродистой стали подчиняется изотерме адсорбции Ленгмюра. Изменение значений свободной энергии свидетельствует о том, что адсорбция носит химический характер.

В работе ²¹ отработанное растительное масло (триолеин) собирали, очищали, затем подвергали реакции с этаноламином (ЭА) в присутствии ацетата натрия в качестве катализатора. При этом получен (2-гидроксиэтил)-амид октадек-9-еновой кислоты (ODHA) в качестве неионогенного поверхностно-активного вещества, который был выделен и охарактеризован с помощью FT-IR, ^1H ЯМР и оценен как ингибитор коррозии стали в 1 М водной агрессивной среде HCl электрохимическим (потенциодинамическая поляризация) и химическим методами (потеря веса) при различных концентрациях и температуры. Было обнаружено, что эффективность ингибирования возрастает с увеличением концентрации ингибитора и снижается с температурой. Установлено, что адсорбция протекает по изотерме Ленгмюра. Полученные поляризационные кривые свидетельствуют о том, что эти соединения действуют как ингибиторы смешанного типа. Эффективность ингибирования, найденная за счет измерений как поляризации, так и за счет потери веса, хорошо согласовались.

Были приготовлены новые комплексные ПАВ на основе некоторых растительных масел (моноэтаноламиносульфатированные жирные кислоты)²². Химическое строение полученных соединений подтверждено физико-химическими и спектроскопическими методами. Исследуемые ПАВ оценивались как ингибиторы коррозии низкоуглеродистой стали в насыщенном CO_2 1.0 % растворе NaCl. Данные показали, что скорость коррозии снижается, а ингибирование увеличивается при концентрации ингибитора от 10 до 100 ppm. Ингибирование коррозии мягкой стали в CO_2 -насыщенный солевой раствор, содержащий продукт, связывают с адсорбцией ингибиторов на поверхности металла. Установлено, что адсорбция предложенного ингибитора протекает в соответствии с изотермой адсорбции Ленгмюра. Сканирующая электронная микроскопия используется для изучения морфологии поверхности образцов низкоуглеродистой стали как в отсутствие, так и в присутствии исследуемого ингибитора при оптимальных условиях.

В работе²³ методом потери веса исследовано ингибирование коррозии мягкой стали в 0.5 М серной кислоте водным экстрактом листьев тикового дерева *Tectona grandis* L. Механистические аспекты ингибирования коррозии изучались с помощью электрохимических исследований, таких как метод потенциодинамической поляризации и спектроскопия электрохимического импеданса (ЭИС). Замечено, что по мере увеличения концентрации ингибитора скорость коррозии снижается, а эффективность ингибирования возрастает. Это связано с адсорбцией молекул действующих веществ экстракта на поверхности металла. Эта система ингибиторов обеспечивает максимальную эффективность ингибирования 96.70%. Метод потенциодинамической поляризации показывает, что система ингибиторов функционирует как ингибитор смешанного типа, контролируя анодную реакцию и катодную реакцию в равной степени. Отмечено, что в присутствии ингибитора увеличивается значение сопротивления линейной поляризации и уменьшается ток коррозии. Исследования электрохимического импеданса показывают, что на поверхности металла образуется защитная пленка (эффект бланкета), так как в присутствии системы ингибиторов увеличивается значение сопротивления переносу заряда и уменьшается значение емкости двойного слоя. Морфологию поверхности защитной пленки исследовали методами СЭМ и АСМ. Результаты исследования могут быть использованы в травильном производстве, где серная кислота используется для удаления ржавчины с поверхности мягкой стали.

В работе²⁴ изучается разработка новой экономической и экологически чистой рецептуры, полученной из масла семян кактуса *Opuntia dillenii* (FOD), и его применение в качестве ингибитора коррозии для защиты железа, подверженного коррозионным явлениям, которые становятся важными особенно в кислых средах. Физико-химические свойства и анализ жирных кислот масла семян *Opuntia dillenii*, показали, что масло является основным источником ненасыщенных жирных кислот, в частности линолевой кислоты, с содержанием 73.388%. Ингибирующее коррозию действие FOD изучали гравиметрическими методами, электрохимическими измерениями и сканирующей электронной микроскопией в сочетании с элементным анализом (SEM/EDX). Полученные результаты подтвердили, что ФОД ведет себя как хороший смешанный ингибитор коррозии с преимущественной анодной активностью. Эффективность ингибирования ФОД наибольшая, когда концентрация ФОД и время погружения увеличиваются, достигая значений до 99%. FOD образует барьерный слой на поверхности железа и тем самым минимизирует площадь контакта между поверхностью металла и коррозионным раствором.

Экстракцию льняного масла (ЛО) осуществляли дефлегмирующим методом²⁵. Экстрагированное масло идентифицировали методом газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ-МС). Изучен эффект ЛО в качестве зеленого ингибитора коррозии. Ингибирование коррозии ЛО изучали массогабаритным и электрохимическими методами. Полученные результаты показали, что ЛО является эффективным ингибитором коррозии углеродистой стали в 1М растворе HCl. Эффективность ингибирования увеличивалась с увеличением концентрации и достигала 88% при 200 ppm. Кроме того, установлено, что адсорбция ингибитора на поверхности металла в 1 М растворе HCl подчиняется изотерме адсорбции Ленгмюра. Влияние температуры изучалось также в диапазоне от 298 до 328 К.

В работе²⁶ описано приготовление ингибитора коррозии из касторового масла для трубопровода из углеродистой стали в два этапа; первая стадия включает сульфирование касторового масла, а вторая стадия включает аминирование сульфонового касторового масла раствором аммиака, конечный продукт характеризуется FTIR. Исследована эффективность синтезированных соединений в качестве ингибиторов коррозии углеродистой стали; в пласте воду исследовали электрохимическими методами с использованием методов Тафеля. Синтезированные соединения показали повышение эффективности ингибирования, пос-

ле чего было изучено влияние температуры на эффективность ингибирования.

Citrullus lanatus был испытан на его пригодность в качестве ингибитора мягкой углеродистой стали в оксиде углерода (IV) насыщенном солевом растворе²⁷. Механизм коррозии был исследован с добавкой ингибитора и без нее, чтобы сравнить эффективность ингибитора. Термодинамические расчеты, а именно энтальпия, энтропия и свободная энергия Гиббса, использовались для определения ингибирующего свойства экстракта семян арбуза *Citrullus lanatus*. Кроме того, четыре кинетических модели, а именно; Ленгмюра, Темкина, Флори-Хаггинса и Фрумкина также использовались для подгонки экспериментальных данных. Для характеристики экстракта семян арбуза использовали газовую хроматографию-масс-спектроскопию и ИК-спектроскопию с переносом Фурье. Анализ результатов показывает, что эффективность ингибитора снижается с повышением температуры. Результат также показывает эффективность ингибирования в диапазоне от 17.39 до 71.79 %. В результате образец без ингибитора имеет наименьшую энергию активации по сравнению с образцами с добавками ингибитора. Исследование также показало, что модель Фрумкина лучше всего соответствует экспериментальным данным с коэффициентом детерминации R^2 99.9%, однако остальные модели также соответствуют экспериментальным данным.

Экстрагированный липид семян кресс-салата *Lepidium sativum* L исследовали на содержание жирных кислот²⁸. Олеиновая (22.03 г/100 г) и линоленовая (29.22 г/100 г) кислоты преобладали среди ненасыщенных жирных кислот, в то время как пальмитиновая кислота (8.03 г/100 г) была найдена в качестве основной насыщенной кислоты. Ингибирование коррозии углеродистой стали в солянокислой среде на масле *Lepidium sativum* L изучали методом потери веса, спектроскопии электрохимического импеданса (EIS) и Tafel поляризационного метода. Установлено, что ингибирование возрастает с увеличением концентрации масла, но уменьшается с температурой. Поляризационные кривые показали, что масло *Lepidium sativum* L ведет себя как ингибитор смешанного типа. Адсорбция масла на поверхности углеродистой стали подчинялась закону изотерме адсорбции Ленгмюра. Термодинамические параметры активационных процессов были рассчитаны и обсуждены. Значения эффективности ингибирования, рассчитанные по потере веса, потенциодинамической поляризации и электрохимической импеданс спектроскопии хорошо согласуются.

Авторы работы²⁹ акцентируют внимание на то, что коррозия в промышленных конструкциях вызвала большие опасения в отношении материальных потерь, особенно при добыче нефти. Органические молекулы могут действовать как ингибиторы, поскольку они могут адсорбироваться на границе раздела металл-раствор, замещая молекулы воды и тем самым препятствуя растворению металла. В целом производные имидазолина имеют уникальную структуру, которая делает их эффективными ингибиторами коррозии в среде CO_2 . Касторовое масло является единственной ненасыщенной жирной кислотой, встречающейся в натуральных растительных маслах с функциональной гидроксильной группой в положении 12С. Наличие групп ОН в цепях жирных кислот делает масло необычайно полярным. Поэтому, исходя из его молекулярной структуры, касторовое масло или его производные можно использовать в качестве эффективного ингибитора коррозии. В качестве ингибитора использовали производное гидроксиэтилимидазолина на основе касторового масла. Используемые концентрации ингибитора составляли 5, 10, 25, 50 и 100 частей на миллион. В качестве коррозионного раствора использовалась смесь, насыщенная CO_2 (90:10, 3% раствор NaCl и дизельное топливо) при 50 °С. Коррозионные испытания проводились с помощью мониторинга в реальном времени и измерений EIS. Мониторинг в режиме реального времени показал, что имидазолин на основе касторового масла обладает эффективностью ингибирования более 99%. Из измерений EIS были получены два разных поведения. Эволюция спектров ЭИС была одинаковой для добавок 5, 10 и 25 м.д., а для 50 и 100 м.д. – различной. Для 5, 10 и 25 частей на миллион эволюция спектра в высокочастотной области была характерным отпечатком самоорганизующихся имидазолинов на масляной основе. Однако для 50 и 100 частей на миллион через 9 ч постоянная времени уменьшалась с течением времени. Такое поведение может быть связано с наличием функциональных групп в маслянистом хвосте, которые имеют тенденцию взаимодействовать с металлической поверхностью, образуя более плотную ингибиторную пленку.

Весьма желательно разработать экологичные и устойчивые ингибиторы коррозии для меди в коррозионной морской среде. В работе³⁰ авторы изучили амидин на основе жирных кислот как новый тип возобновляемого ингибитора коррозии. Стеарамидиновую соль использовали в качестве модельного ингибитора, и она была синтезирована через промежуточное соединение стеаронитрила с превосходным выходом выделения 88%. Авторы использовали электрохимические (потенци-

одинамическая поляризация) и морфологические (сканирующая электронная микроскопия) измерения для оценки эффективности ингибирования коррозии стеарамидином в 3.0% мас. NaCl при 300 К. Показано, что в таких условиях оптимальная эффективность ингибирования 96% достигается с использованием только 0.2 мМ стеарамидина. Результаты показали, что жирный амидин является многообещающим ингибитором коррозии меди, подходящим для экосистемы морской воды. Определены термодинамические параметры взаимодействия стеарамидина с поверхностью меди, полученные результаты свидетельствуют о том, что процесс адсорбции протекает в соответствии с изотермой адсорбции Ленгмюра и включает как физическую, так и хемосорбцию.

В работе³¹ основное внимание уделяется использованию натурального масла петрушки в качестве безопасного, экологически чистого и экономичного ингибитора растворения углеродистой стали X80 (X80CS) в 0.5 М растворе H₂SO₄. Электрохимические и химические измерения и теоретические исследования использовались для определения ингибирующей силы масла петрушки. Эффективность ингибирования увеличивается с увеличением концентрации масла петрушки и снижением температуры. Она достигает 95.68% при 450 ppm масла петрушки. Процесс ингибирования объясняется самопроизвольной адсорбцией масла на X80CS. Адсорбция описывается моделью изотермы Ленгмюра. Данные поляризации показывают, что масло петрушки классифицируется как смешанный ингибитор с доминирующим контролем катодной реакции. Масло петрушки ингибирует точечную коррозию X80CS в присутствии раствора NaCl, переводя потенциал точечной коррозии в более положительный режим, что указывает на защиту от точечной коррозии. Рассчитаны и интерпретированы термодинамические параметры активации и адсорбции. Четыре химических компонента в натуральном масле петрушки были исследованы с использованием теории функционала плотности (DFT). Моделирование методом Монте-Карло (MC) было выполнено для изучения адсорбции масла петрушки на поверхности X80CS. Результаты подтвердили, что молекула апиола является наиболее эффективной в процессе ингибирования.

Эффективность ингибитора амида жирной кислоты, синтезированного из масла кофейного жмыха, была оценена с помощью электрохимических методов, таких как потенциодинамические поляризационные кривые, измерения потенциала разомкнутой цепи, сопротивление линейной поляризации и спектроскопия электрохимического импеданса³². Концентрации ингибитора состав-

ляли 0, 5, 10, 25, 50 и 100 частей на миллион. Эффективность ингибитора оценивали на стали X70 в соляном растворе, насыщенном CO₂, при 60 °C. Все различные методики показали снижение значений катодной плотности тока и эффективности ингибитора до 96%. Ингибитор химически адсорбировался на стали в соответствии с анализом процесса адсорбции ингибитора.

Ингибиторы коррозии были получены путем этоксилирования четырех коммерчески доступных смесей ненасыщенных жирных кислот: таллового масла, соевого масла, хлопкового масла и льняного масла³³. Полученные соединения имеют общую формулу R–COO–(CH₂CH₂O)_n–H, где R в основном представляет собой смесь C₁₇H₂₉, C₁₇H₃₁ и C₁₇H₃₃ и *n* равно 20 молям этиленоксида на моль жирной кислоты. Они имеют почти одинаковый гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ), который определяет большую часть их поверхностной активности, но различаются по составу жирных кислот. Синтезированные соединения обеспечивают удовлетворительное ингибирование стали в соляной кислоте при температуре до 80 °C. Этоксилат льняного масла является наиболее эффективным ингибитором из-за высокого содержания в нем линоленовой кислоты, имеющей три двойные связи. Поляризационные измерения показывают, что добавки действуют как ингибиторы смешанного типа.

Реакция алюминиевых образцов, погруженных в соленую воду и 1 М водный раствор уксусной и серной кислот в отношении антикоррозионного действия была исследована для масла, полученного местным способом из семян арбуза³⁴. Зеркально полированные алюминиевые образцы диаметром 10 мм и длиной 20 мм погружали в партии пластиковых стаканов, содержащих по 50 мл соленой воды и растворов кислот с концентрацией масла из семян арбуза по массе 0.0, 0.5, 1.0, 1.5 и 2.0 %. Метод потери веса использовался для контроля скорости коррозии образцов в течение 240 ч. Результаты показали, что разумная коррозия и ингибирование происходило в образцах, погруженных в растворы серной и уксусной кислот. Весовые потери в образцах, погруженных в соленую воду, были очень минимальными и находились за пределами обнаружения. Среднестатистические сокращения на 26, 1.5, 2 и 16 % скорости коррозии были достигнуты соответственно при добавках 0.5, 1.0, 1.5 и 2.0 % масла арбузных косточек для образцов, погруженных в серную кислоту, а для алюминия в растворах уксусной кислоты было достигнуто снижение на 20%. Исследованное масло более быстро ингибирует уксусную кислоту, чем серную.

Масло тропического растения жожоба бромировали с использованием брома, затем синтезировали три аминированных производных жожоба путем аминирования бромированного масла жожоба различными типами аминов (анилин, 2,4-диметиланилин и 4-аминобензойная кислота). Полученные соединения исследовали с помощью FT-IR и $^1\text{H-NMR}$. Поведение аминированных производных жожоба было исследовано в качестве ингибиторов коррозии при различных температурах (308, 318, 328 и 338 К) для низкоуглеродистой стали с использованием 0.5 н. HCl методом потери массы и методом химического анализа. Полученные составы проявляют антикоррозионные свойства для низкоуглеродистой стали в кислой среде; ингибитор коррозии на основе 2,4-диметиланилина проявляет отличные антикоррозионные свойства ³⁵.

Антикоррозионное действие экстрагированного масла из семян арбуза на мягкую сталь А36 в среде 1 М H_2SO_4 при температуре реакции коррозии 305 и 319 К изучали в работе ³⁶. Потерю веса и эффективность ингибирования определяли гравиметрическим методом, а скорость коррозии и эффективность ингибирования оценивали с помощью потенциодинамических тестов. Гравиметрические испытания показали, что ингибитор масла из семян арбуза достиг лучшей эффективности ингибирования коррозии на 50 % при рабочей температуре 305 К по сравнению с эффективностью 48%, полученной при рабочей температуре 319 К. Электрохимические потенциодинамические поляризационные испытания показали, что 3% об. концентрации ингибитора дала наиболее многообещающие результаты ингибирования коррозии при рабочей температуре 305 К, тогда как концентрация ингибитора 4% об. дала наиболее надежную коррозионностойкую реакцию при рабочей температуре 319 К. Средние отрицательные значения $\Delta G_{\text{адс}}$ выявили спонтанный характер адсорбции ингибитора на поверхности мягкой стали, а результаты электрохимической потенциодинамической поляризации показали, что масло

семян арбуза действует как ингибитор коррозии смешанного типа. Анализ оптического изображения выявил как эффективность масла из семян арбуза в качестве ингибитора, так и оптимальные концентрации ингибитора 3% об. (при 305 К) и 4% об. (при 319 К).

В работе ³⁷ исследуется синергетическое использование *Theobroma cacao* (какао) и *Elaeis guineensis* (пальмовое масло) в качестве ингибиторов коррозии углеродистой стали в 0.5 моль/л раствора соляной кислоты, в отсутствие и в присутствии различных концентраций смеси исследуемых соединений. Эффективность ингибиторов коррозии изучали с помощью гравиметрических испытаний, а коррозионную стойкость – с помощью электрохимических испытаний, таких как спектроскопия электрохимического импеданса (ЭИС) и поляризационные кривые. Химический состав порошка коры какао и порошка жмыха косточек пальмы оценивали с помощью инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR). Результаты гравиметрических испытаний показали эффективность ингибирования 79% для порошка коры какао и 76% для порошка жмыха из косточек пальмы, однако смесь соединений продемонстрировала ингибирование выше 94%, что свидетельствует о большом синергизме между изучаемыми видами.

В лабораториях Института Нефтехимических процессов также проведены широкие исследования в этой области. В наших работах ^{38–40} были синтезированы металлические соли и имидазолиновые комплексы на основе жирных кислот, выделенных из состава растительных масел, в частности, хлопкового, подсолнечного, кукурузного и пальмового масел. Эти комплексы были испытаны в качестве ингибиторов коррозии в составе турбинного масла Т-30. Показано, что полученные комплексы обладают высоким защитным антикоррозионным эффектом и могут быть рекомендованы в качестве ингибиторов коррозии для нефтеперерабатывающей промышленности.

Литература

1. Verma C., Ebenso E., Quraishi M.A., Mustansar C. Recent developments in sustainable corrosion inhibitors: design, performance and industrial scale applications // *Material Advances*. – 2021. – V.12, №2. – Pp.3806-3850.
2. Abbasov V.M., Aliyeva L.I., Hany A. New type of inhibitors of carbon dioxide corrosion on the basis of vegetable oils // *PPOR*. – 2014. – V.15, №3. – Pp.179-192.
3. Rostron P., Kasshanua S. Novel Synthesis of Vegetable Oil Derived Corrosion Inhibitors // *International Journal of Corrosion*. – 2015. – V.8, №2. – Pp.131-137.

References

1. Verma C., Ebenso E., Quraishi M.A., Mustansar C. [Recent developments in sustainable corrosion inhibitors: design, performance and industrial scale applications]. *Material Advances*, 2021, vol.12, no.2, pp.3806-3850.
2. Abbasov V.M., Aliyeva L.I., Hany A. [New type of inhibitors of carbon dioxide corrosion on the basis of vegetable oils]. *PPOR*, 2014, vol.15, no.3, pp.179-192.
3. Rostron P., Kasshanua S. [Novel Synthesis of Vegetable Oil Derived Corrosion Inhibitors]. *International Journal of Corrosion*, 2015, vol.8, no.2, pp.131-137.

4. Kasshanna S., Rostron P. Novel Synthesis and Characterization of Vegetable Oil Derived Corrosion Inhibitors // *Journal of Materials and Environmental Science*.– 2017.– V.8, №12.– Pp.4292-4300.
5. Topilnytsky P., Romanchuk V., Yarmola T. Production of Corrosion Inhibitors for Oil Refining Equipment Using Natural Components // *Chemistry and Chemical Technology*.– 2018.– V.12, №3.– Pp.400-404.
6. Badawi A.K., Fahim I.S. A critical review on green corrosion inhibitors based on plant extracts: Advances and potential presence in the market // *International Journal of Corrosion Scale Inhib.*– 2021.– V.10, №4.– Pp.1385-1406.
7. Zakeri A., Bahmani E., Sabour A., Aghdam R. Plant extracts as sustainable and green corrosion inhibitors for protection of ferrous metals in corrosive media: A mini review // *Corrosion Communications*.– 2022.– V.5, №2.– Pp.25-38.
8. Singh A., Ebenso E., Quraishi M.A. Corrosion Inhibition of Carbon Steel in HCl Solution by Some Plant Extracts // *International Journal of Corrosion*.– 2012.– №2.– Pp.124-128.
9. Fazai B., Becker T., Kinsella B., Lepkova K. A review of plant extracts as green corrosion inhibitors for CO₂ corrosion of carbon steel // *Material Degradations*, 2022.– V.6, №5.– Pp.3634-3641.
10. Surbhi J. Using Plant Extracts to Prevent Carbon Steel Corrosion // *Material Degradations*.– 2022.– V.9, №2.– Pp.347-352.
11. Patent №20170029960A1 US. Corrosion inhibitor derived from vegetable oils and it's process of obtaining / Benitez J.L., Cervantes A.T., Martinez A.E., Ordonez N.N. / Опубл. 20.06.2017.
12. Khanra A., Srivastava M., Prakash Rai M., Prakash R. Application of Unsaturated Fatty Acid Molecules Derived from Microalgae toward Mild Steel Corrosion Inhibition in HCl Solution: A Novel Approach for Metal-Inhibitor Association // *ACS Omega*.– 2018.– V.3, №10.– Pp.12369-12382.
13. Mobil N.K., Ghazali M.J., Yeong S.K., Azowa I. Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution using fatty acid derivatives // *Journal of Oil Palm Research*.– 2017.– V.29, №1.– Pp.97-109.
14. Ismayilov I.T., Stepanov N.A., Efremenko E.N., Abbasov V.M. Evaluation of biocidal properties of vegetable oil-based corrosion inhibitors using bioluminescent enzymatic method // *Moscow University Chemistry Bulletin*.– 2015.– V.70.– Pp.197-201.
15. Swathi P., Kedila R., Seranthimata S., Vijava A. Fatty acids and its Derivatives as Corrosion Inhibitors for Mild Steel – An Overview // *Novel Heterocyclic compounds as corrosion inhibitors for steel in concrete*.– 2017.– №2.– Pp.308-345.
16. Ikeuba I., Ita B., Okafor P., Ugi B.U. Green Corrosion Inhibitors for Mild Steel in H₂SO₄ Solution: Comparative Study of Flavonoids Extracted from *Gongronema Latifolium* with Crude the Extract // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*.– 2015.– V.51.– №6.– Pp.1043-1049.
17. Khuza I., Sobri Sh., Nabilah H. Corrosion Inhibition Of Mild Steel By Cassava Peel Powder In Hydrochloric Acid Medium // *Journal of Applied Science and Technology*.– 2022.– V.26, №2.– Pp.489-495.
18. Gusti D.P., Admin A., Efdi M. Corrosion Inhibition of Ethanol Extract of *Cassava (Manihot esculenta)*
4. Kasshanna S., Rostron P. [Novel Synthesis and Characterization of Vegetable Oil Derived Corrosion Inhibitors]. *Journal of Materials and Environmental Science*, 2017, vol.8, no.12, pp.4292-4300.
5. Topilnytsky P., Romanchuk V., Yarmola T. [Production of Corrosion Inhibitors for Oil Refining Equipment Using Natural Components]. *Chemistry and Chemical Technology*, 2018, vol.12, no.3, pp.400-404.
6. Badawi A.K., Fahim I.S. [A critical review on green corrosion inhibitors based on plant extracts: Advances and potential presence in the market]. *International Journal of Corrosion Scale Inhib.*, 2021, vol.10, no.4, pp.1385-1406.
7. Zakeri A., Bahmani E., Sabour A., Aghdam R. [Plant extracts as sustainable and green corrosion inhibitors for protection of ferrous metals in corrosive media: A mini review]. *Corrosion Communications*, 2022, vol.5, no.2, pp.25-38.
8. Singh A., Ebenso E., Quraishi M.A. [Corrosion Inhibition of Carbon Steel in HCl Solution by Some Plant Extracts]. *International Journal of Corrosion*, 2012, no.2, pp.124-128.
9. Fazai B., Becker T., Kinsella B., Lepkova K. [A review of plant extracts as green corrosion inhibitors for CO₂ corrosion of carbon steel]. *Material Degradations*, 2022, vol.6, no.5, pp.3634-3641.
10. Surbhi J. [Using Plant Extracts to Prevent Carbon Steel Corrosion]. *Material Degradations*, 2022, vol.9, no.2, pp.347-352.
11. Benitez J.L., Cervantes A.T., Martinez A.E., Ordonez N.N. [Corrosion inhibitor derived from vegetable oils and it's process of obtaining]. Patent US no.20170029960A1, 2017.
12. Khanra A., Srivastava M., Prakash Rai M., Prakash R. [Application of Unsaturated Fatty Acid Molecules Derived from Microalgae toward Mild Steel Corrosion Inhibition in HCl Solution: A Novel Approach for Metal-Inhibitor Association]. *ACS Omega*, 2018, vol.3, no.10, pp.12369-12382.
13. Mobil N.K., Ghazali M.J., Yeong S.K., Azowa I. [Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution using fatty acid derivatives]. *Journal of Oil Palm Research*, 2017, vol.29, no.1, pp.97-109.
14. Ismayilov I.T., Stepanov N.A., Efremenko E.N., Abbasov V.M. [Evaluation of biocidal properties of vegetable oil-based corrosion inhibitors using bioluminescent enzymatic method]. *Moscow University Chemistry Bulletin*, 2015, vol.70, pp.197-201.
15. Swathi P., Kedila R., Seranthimata S., Vijava A. [Fatty acids and its Derivatives as Corrosion Inhibitors for Mild Steel – An Overview]. *Novel Heterocyclic compounds as corrosion inhibitors for steel in concrete*, 2017, no.2, pp.308-345.
16. Ikeuba I., Ita B., Okafor P., Ugi B.U. [Green Corrosion Inhibitors for Mild Steel in H₂SO₄ Solution: Comparative Study of Flavonoids Extracted from *Gongronema Latifolium* with Crude the Extract]. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2015, vol.51, no.6, pp.1043-1049.
17. Khuza I., Sobri Sh., Nabilah H. [Corrosion Inhibition Of Mild Steel By Cassava Peel Powder In Hydrochloric Acid Medium]. *Journal of Applied Science and Technology*, 2022, vol.26, no.2, pp.489-495.
18. Gusti D.P., Admin A., Efdi M. [Corrosion Inhibition of Ethanol Extract of *Cassava (Manihot esculenta)* Leaves

- Leaves on Mild Steel in Sulfuric Acid // *International Journal of Chem. Tech. Research.* – 2017. – V.10, №2. – Pp.163-171.
19. Yetri Y., Emriadi E., Jamarun N., Gunawarman G. Corrosion Inhibitor of Mild Steel by Polar Extract of *Theobroma cacao* Peels in Hydrochloric Acid Solution // *Asian Journal of Chemistry.* – 2015. – V.27, №3. – Pp.875-881.
20. Abbasov V.M., Hany A., Aliyeva L.I., Ismayilov I.T. Development of novel anionic surfactants based on different vegetable oils for protection of carbon steel from CO₂ corrosion // *Material Science An Indian Journal.* – 2013. – V.9, №2. – Pp.41-49.
21. Hameed A. Recycling of the used cooking oils as corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid corrosive medium // *Advances in Applied Sciece Research.* – 2016. – V.7, №2. – Pp.92-102.
22. Abbasov V.M., Hany A., Aliyeva L.I., Ismayilov I.T. Evaluation of New Complex Surfactants Based on Vegetable Oils as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in CO₂-Saturated 1.0% NaCl Solutions // *Journal of Materials Physics and Chemistry.* – 2013. – V.1, №2. – Pp.19-26.
23. Karthikeyan S., Abuthahir S., Begum A.S., Rajendran S. Inhibition of mild steel corrosion in 0.5 M sulfuric acid by an aqueous extract of leaves of *Tectona grandis* L. plant // *International Journal of Coorosion and Scale Inhibition.* – 2021. – V.10, №4. – Pp.1531-1546.
24. Rehioui M., Abbout S., Benzidia B., Hammouch H. Corrosion inhibiting effect of a green formulation based on *Opuntia Dillenii* seed oil for iron in acid rain solution // *Heliyon.* – 2021. – V.7, №4. – Pp.6674-6681.
25. Gharda N., Galai M., Sagalli L., Habbadi N. Linseed oil as a novel eco-friendly corrosion inhibitor of carbon steel in 1 M HCl // *Surface Review and Letters.* – 2018. – V.26, №2. – Pp.342-347.
26. Hikmat A.R. Modification of Caster Oil and Study Its Efficiency as Corrosion Inhibitors in Formation Water Media // *Engineering.* – 2017. – V.9, №3. – Pp.254-262.
27. Afoegba C., Kingsley A., Abidall O. The Use of Citrullus Lanatus for Corrosion Inhibition of A36 Steel in a CO₂ Saturated Saline Solution: A Thermodynamic and Kinetic Model Approach // *International Journal of Advances in Scientific Research and Technology.* – 2020. – V.6, №12. – Pp.265-272.
28. Chatoul K., Echihi S., Harhar H., Zarrouk A. An investigation of carbon steel corrosion inhibition in 1M HCl by *Lepidium sativum* oil as green inhibitor // *Journal of Material Environ. Science.* – 2018. – V.9, №2. – Pp.1211-1223.
29. Godavarthi S., Porcayo-Calderon J., Csaes-Diaz M., Neri A. Electrochemical Analysis and Quantum Chemistry of Castor Oil-Based Corrosion Inhibitors // *Current Analytical Chemistry.* – 2016. – V.12, №6. – Pp.476-488.
30. Alim Z., Darmawan N., Dawolo J., Bramastya Y. Fatty Amidine as Copper Corrosion Inhibitor // *Journal of Chemistry.* – 2020. – V.35, №3. – Pp.451-459.
31. Abdallah M., Soliman K.A., Jahdaly B.A., Al-Fahemi J.H. Natural parsley oil as a green and safe inhibitor for corrosion of X80 carbon steel in 0.5 M H₂SO₄ solution: a chemical, electrochemical, DFT and MC simulation approach // *RSC Advances.* – 2022. – V.12, №5. – Pp.2959-2971.
- on Mild Steel in Sulfuric Acid]. *International Journal of Chem. Tech. Research*, 2017, vol.10, no.2, pp.163-171.
19. Yetri Y., Emriadi E., Jamarun N., Gunawarman G. [Corrosion Inhibitor of Mild Steel by Polar Extract of *Theobroma cacao* Peels in Hydrochloric Acid Solution]. *Asian Journal of Chemistry*, 2015, vol.27, no.3, pp.875-881.
20. Abbasov V.M., Hany A., Aliyeva L.I., Ismayilov I.T. [Development of novel anionic surfactants based on different vegetable oils for protection of carbon steel from CO₂ corrosion]. *Material Science An Indian Journal*, 2013, vol.9, no.2, pp.41-49.
21. Hameed A. [Recycling of the used cooking oils as corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid corrosive medium] *Advances in Applied Sciece Research*, 2016, vol.7, no.2, pp.92-102.
22. Abbasov V.M., Hany A., Aliyeva L.I., Ismayilov I.T. [Evaluation of New Complex Surfactants Based on Vegetable Oils as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in CO₂-Saturated 1.0% NaCl Solutions]. *Journal of Materials Physics and Chemistry*, 2013, vol.1, no.2, pp. 19-26.
23. Karthikeyan S., Abuthahir S., Begum A.S., Rajendran S. [Inhibition of mild steel corrosion in 0.5 M sulfuric acid by an aqueous extract of leaves of *Tectona grandis* L. plant]. *International Journal of Coorosion and Scale Inhibition*, 2021, vol.10, no.4, pp.1531-1546.
24. Rehioui M., Abbout S., Benzidia B., Hammouch H. [Corrosion inhibiting effect of a green formulation based on *Opuntia Dillenii* seed oil for iron in acid rain solution]. *Heliyon*, 2021, vol.7, no.4, pp.6674-6681.
25. Gharda N., Galai M., Sagalli L., Habbadi N. [Linseed oil as a novel eco-friendly corrosion inhibitor of carbon steel in 1 M HCl]. *Surface Review and Letters*, 2018, vol.26, no.2, pp.342-347.
26. Hikmat A.R. [Modification of Caster Oil and Study Its Efficiency as Corrosion Inhibitors in Formation Water Media] *Engineering*, 2017, vol.9, no.3, pp.254-262.
27. Afoegba C., Kingsley A., Abidall O. [The Use of Citrullus Lanatus for Corrosion Inhibition of A36 Steel in a CO₂ Saturated Saline Solution: A Thermodynamic and Kinetic Model Approach]. *International Journal of Advances in Scientific Research and Technology*, 2020, vol.6, no.12, pp.265-272.
28. Chatoul K., Echihi S., Harhar H., Zarrouk A. [An investigation of carbon steel corrosion inhibition in 1M HCl by *Lepidium sativum* oil as green inhibitor]. *Journal of Material Environ. Science*, 2018, vol.9, no.2, pp.1211-1223.
29. Godavarthi S., Porcayo-Calderon J., Csaes-Diaz M., Neri A. [Electrochemical Analysis and Quantum Chemistry of Castor Oil-Based Corrosion Inhibitors]. *Current Analytical Chemistry*, 2016, vol.12, no.6, pp.476-488.
30. Alim Z., Darmawan N., Dawolo J., Bramastya Y. [Fatty Amidine as Copper Corrosion Inhibitor]. *Journal of Chemistry*, 2020, vol.35, no.3, pp.451-459.
31. Abdallah M., Soliman K.A., Jahdaly B.A., Al-Fahemi J.H. [Natural parsley oil as a green and safe inhibitor for corrosion of X80 carbon steel in 0.5 M H₂SO₄ solution: a chemical, electrochemical, DFT and MC simulation approach]. *RSC Advances*, 2022, vol.12, no.5, pp.2959-2971.

32. Gomez-Guzman N.B., Escalera D.M., Porcayo-Calderon J., Gonzalez-Rodriguez J.G. Performance of an amide-based inhibitor derived from coffee bagasse oil as corrosion inhibitor for X70 steel in CO₂-saturated brine // *Green Chemistry Letters and Reviews*. – 2019. – V.12, №1. – Pp.49-60.
33. Hanna F., Sherbini G.M., Barakat Y. Commercial fatty acid ethoxylates as corrosion inhibitors for steel in pickling acids // *British Corrosion Journal*. – 1989. – V.24, №4. – Pp.269-272.
34. Ademoh N.A. Inhibition Characteristics of Watermelon Oil on Aluminium in Acids and Saline Water // *Aus. Journal of Technology*. – 2012. – V.15, №4. – Pp.265-272.
35. Nasser R. Investigation of the Behavior of Aminated Jojoba Derivatives as Green Corrosion Inhibitors for Mild Steel at 0.5 N HCl // *Der Chemica Sinica*. – 2017. – V.8, №1. – Pp.123-132.
36. Ayola A., Auta-Joshua N., Durodola B.M., Omodara O.J. Combating A36 mild steel corrosion in 1M H₂SO₄ medium using watermelon seed oil inhibitor // *AIMS Materials Science*. – 2021. – V.8, №1. – Pp.130-143.
37. Barreto L.S., Santos T.F., De Alneida D.R., Silva R. Application of a Mix of Vegetables Residues as Inhibitor for Carbon Steel // *Material Research*. – 2022. – V.25. – Pp.440-445.
38. Мамедова Н.М., Аббасов В.М., Мамедбейли Э.Г. Действие неорганических комплексов, синтезированных на основе пальмового масла против атмосферной и сероводородной коррозии // *Практика противокоррозионной защиты*. – 2018. – №1. – С.44-50.
39. Аббасов В.М., Мамедбейли Э.Г., Мамедова Н.М., Агамалиева Д.Б. Получение композиций на основе имидазолиновых жирных кислот растительного происхождения и солей металлов и изучение их свойства // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2017. – №10. – С.42-46.
40. Аббасов В.М., Мамедбейли Э.Г., Агамалиева Д.Б., Эфендиева Л.М., Мамедова Н.М. Синтез производных имидазолинов на основе синтетических нефтяных кислот и их влияние на микробиологических коррозии // *Практика противокоррозионной защиты*. – 2018. – №1. – С.17-23.
32. Gomez-Guzman N.B., Escalera D.M., Porcayo-Calderon J., Gonzalez-Rodriguez J.G. [Performance of an amide-based inhibitor derived from coffee bagasse oil as corrosion inhibitor for X70 steel in CO₂-saturated brine]. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 2019, vol.12, no.1, pp.49-60.
33. Hanna F., Sherbini G.M., Barakat Y. [Commercial fatty acid ethoxylates as corrosion inhibitors for steel in pickling acids]. *British Corrosion Journal*, 1989, vol.24, no.4, pp.269-272.
34. Ademoh N.A. [Inhibition Characteristics of Watermelon Oil on Aluminium in Acids and Saline Water]. *Aus. Journal of Technology*, 2012, vol.15, no.4, pp.265-272.
35. Nasser R. [Investigation of the Behavior of Aminated Jojoba Derivatives as Green Corrosion Inhibitors for Mild Steel at 0.5 N HCl]. *Der Chemica Sinica*, 2017, vol.8, no.1, pp.123-132.
36. Ayola A., Auta-Joshua N., Durodola B.M., Omodara O.J. [Combating A36 mild steel corrosion in 1 M H₂SO₄ medium using watermelon seed oil inhibitor]. *AIMS Materials Science*, 2021, vol.8, no.1, pp.130-143.
37. Barreto L.S., Santos T.F., De Alneida D.R., Silva R. [Application of a Mix of Vegetables Residues as Inhibitor for Carbon Steel]. *Material Research*, 2022, vol.25, pp.440-445.
38. Mamedova N.M., Abbasov V.M., Mamedbeyli E.H. *Deystvie neorganicheskikh kompleksov, sintezirovannykh na osnove palmovogo masla protiv atmosfernoy i serovodorodnoy korrozii* [Effect of inorganic complexes synthesized on the basis of palm oil against atmospheric and hydrogen sulfide corrosion]. *Praktika protivokorroziionnoy zashity* [Practice of anti-corrosion protection], 2018, no.1, pp.44-50.
39. Abbasov V.M., Mamedbeyli E.H., Mamedova N.M., Agamaliyeva D.B. *Poluchenie kompozitsiy na osnove imidazolinovykh zhirnykh kislot rastitelnogo proiskhojdeniya i soley metallov i izuchenie ikh svoystv* [Preparation of compositions based on imidazoline fatty acids of plant origin and metal salts and study of their properties]. *Neftepererabotka i neftekimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2017, no.10, pp 42-46.
40. Abbasov V.M., Mamedbeyli E.H., Mamedova N.M., Agamaliyeva D.B., Efendiyeva L.M. *Sintez proizvodnykh imidazolinov na osnove sinteticheskikh neftyanykh kislot I ikh vliyaniye na mikrobiologicheskuyu korroziyu* [Synthesis of imidazoline derivatives based on synthetic petroleum acids and their effect on microbiological corrosion]. *Praktika protivokorroziionnoy zashity* [Practice of anti-corrosion protection], 2018, no.1, pp.17-23.

Е. Д. Жирнова (асп.)¹, О. С. Травкина (к.х.н., доц.)^{1,2}, Б. И. Кутепов (д.х.н., проф., зав.лаб.)^{1,2}

СОВРЕМЕННЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕОЛИТОВ СТРУКТУРНОГО ТИПА MWW

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра «Газохимия и моделирование химико-технологических процессов»
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: zed61198@gmail.com

² Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
лаборатория приготовления катализаторов
450075, г. Уфа, пр. Октября, 141; e-mail: ink@anrb.ru

Е. D. Zhirnova¹, O. S. Travkina^{1,2}, B. I. Kutepov^{1,2}

MODERN STRATEGIES FOR THE SYNTHESIS OF HIERARCHICAL MWW ZEOLITES

¹ Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: zed61198@gmail.com

² Institute of Petrochemistry and Catalysis of the UFRS of the RAS
141, Prospekt Oktyabrya Str., 450075, Ufa, Russia; e-mail: ink@anrb.ru

Представлен обзор кристаллических структур цеолитов типа MWW, современные стратегии их синтеза, охватывающие способы приготовления предшественников MCM-22 (P) и MCM-22 (PS), а также получаемых из них трехмерных цеолитов. Рассмотрены прямые синтезы цеолитных материалов и традиционные постсинтетические модификации: деляминирование, пилларирование и рекристаллизация. Установлено, что постсинтетические модификации позволяют сформировать в кристаллах образующихся цеолитов микро-мезопористую структуру. Показаны преимущества их использования в таких промышленно важных процессах, как алкилирование, ацилирование, изомеризация, гидроизомеризация и крекинг.

Ключевые слова: алкилирование; деляминирование; десилирование; катализ; MCM-22; микро-мезопористый цеолит; пилларирование; рекристаллизация; слоистый цеолит; цеолиты.

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

В последние годы все более актуальным становится получение и использование перспективных молекулярно-ситовых катализаторов с уникальной морфологией, структурой и физико-химическими свойствами, яркими представителями которых являются цеолиты структурного типа MWW.

Дата поступления 29.06.23

This article provides reviews of the crystal structure of MWW-type zeolites, strategies for their synthesis, covering the scope of the MCM-22 (P) and MCM-22 (PS) initiatives, as well as three-dimensional zeolites present from them. Variants of direct synthesis of zeolite materials and wide post synthetic modifications: delamination, pillaring and recrystallization. It has been established that post synthetic modifications make it possible to distribute crystals that form zeolites with a micro-mesoporous structure. benefits of use in industrial processes such as alkylation, acylation, isomerization, hydroisomerization and cracking.

Key words: alkylation; delamination; desilication; catalysis; layered zeolite; MSM-22; micro-mesoporous zeolite; pillaring; recrystallization; zeolites.

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

К цеолитам данного типа относятся: MCM-22, MCM-49 и MCM-56, получаемые прямым синтезом. Также известны другие цеолитные материалы типа MWW, полученные различными постсинтетическими модификациями: MCM-36 (пилларированием), ITQ-2 (деляминированием), MCM-41 (рекристаллизацией)¹.

Их структура содержит 2 независимые системы пор (рис. 1), доступ к которым осуществляется через десятичные кольца размером 4.1×5.1 Å. Одна из систем пор представлена синусоидальными каналами. Другая система пор представлена крупными суперкаркасами диаметром 7.1 и высотой 18.2 Å. Внешняя поверхность образована чашеобразными полукарманами ².

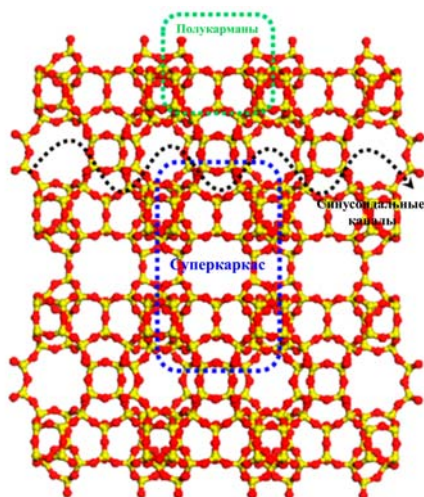


Рис. 1. Каркас цеолита MWW с тремя типами пор: суперкаркасы, полукарманы и синусоидальные каналы

Благодаря своей специфической кристаллической структуре цеолиты типа MWW нашли применение в качестве катализаторов различных процессов нефтехимии, таких как алкилирование, ацилирование, изомеризация, гидроизомеризация и крекинг. Наиболее часто их используют в процессах алкилирования бензола олефинами ³. Таким образом, целью данной работы явился обзор современных тенденций в синтезе цеолитов структурного типа MWW.

Впервые в 1990 г. компанией Mobil был разработан катализатор для синтеза кумола на основе цеолита MCM-22 ⁴. Его структура формируется через промежуточную стадию образования предшественника MCM-22 (P) при гидротермальной

кристаллизации реакционных смесей состава $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}=1.0:0.075:0.028:44$, полученных смешением источников кремния (пирогенный или коллоидный оксид кремния, алкоксиды кремния), алюминия (алюминат натрия), натрия (гидроксид натрия) и структурообразующего агента (гексаметиленмин) ⁵⁻⁷. MCM-22 (P) имеет двумерную структуру, образованную слоями толщиной 2.5 нм с межслоевым пространством 0.2 нм, содержащим структурообразующий агент ⁸. При прокаливании при температуре от 460 до 550 °C (рис. 2) происходит сжатие элементарной ячейки на 0.2 нм за счет термоокислительной деструкции силанольных пар, связанных водородными связями, с получением цеолита MCM-22 ⁹.

Цеолиты MCM-36 и ITQ-2 формируются из того же прекурсора что и MCM-22 путем пилларирования и деламинирования, соответственно. Примечательно, что их структура в отличие от микропористого MCM-22 характеризуется наличием как микро-, так и мезопор.

Для получения цеолитов MCM-36 и ITQ-2 необходима дополнительная стадия образования еще одного прекурсора MCM-22 (PS) (рис. 3), заключающаяся в обработке MCM-22 (P) сильнощелочным раствором с высокой концентрацией поверхностно-активного вещества (ПАВ) при 98–100 °C. При этом происходит внедрение молекул ПАВ в межслоевое пространство MCM-22(P). Эффективность внедрения ПАВ зависит от отношения Si/Al в цеолите, типа используемого основания и температуры ¹⁰.

Для образования MCM-36 (рис. 4) прекурсор (MCM-22 (PS)) подвергают воздействию тетраэтилортосиликата (ТЭОС) и выдерживают при перемешивании в инертной атмосфере в течение 12–96 ч, затем проводят гидролиз и термообработку при 540–550 °C с целью удаления структурообразующего агента и молекул ПАВ ¹¹.

Цеолит ITQ-2 получают путем воздействия ультразвука (35–40 кГц) на предварительно полу-

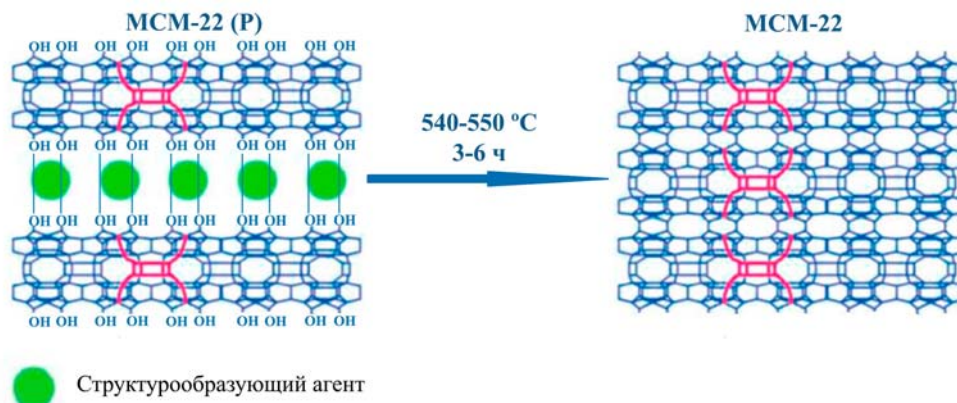


Рис. 2. Схематическое изображение образования цеолита MCM-22 путем прокалывания слоистого прекурсора MCM-22 (P)

ченный прекурсор МСМ-22 (PS) (рис. 4), вследствие чего происходит разупорядочивание слоев. Затем в реакционную смесь добавляют концентрированную соляную кислоту для снижения pH до 2, что позволяет отделять полученные кристаллы при помощи центрифугирования. Последующая стадия термообработки приводит к удалению структурообразующего агента и молекул ПАВ. В результате образуется цеолит ИТQ-2, в котором микропористая структура сохраняется и формируются мезопоры между отдельными слоями¹².

Вышеупомянутые методы постсинтетического модифицирования направлены на трансформацию 2D-слоистых цеолитов в соответствующие им 3D структуры. Однако, обратное структурное преобразование из 3D в 2D встречается нечасто. Таким методом модифицирования является рекристаллизация^{13–16}.

Сущность метода рекристаллизации (рис. 5) заключается в десилировании кристалличес-

кой структуры цеолита в щелочной среде. Следующий этап включает в себя сборку образованных в результате деструкции цеолитных фрагментов в мезопористую фазу, которая, в зависимости от степени деструкции цеолита, может покрывать поверхность кристаллов цеолита, входить в состав композита цеолит–мезопористая фаза, либо полностью замещать цеолит. Согласно¹⁶, реакционную смесь, состоящую из прекурсора МСМ-22(Р), гидроксида натрия, гидроксида тетраметиламмония (ТМАОН), гидроксида тетрапропиламмония (ТПАОН) и бромид гексадецилтри-метиламмония (ГДТМА), сначала выдерживали при 110 °С в течение 24 ч, затем добавляли по каплям 1М НСl и снова выдерживали при 110 °С в течение 24 ч. Полученный продукт отфильтровывали, отмывали, сушили и прокаливали при 540–550 °С для удаления молекул ПАВ и структурообразующих агентов. В результате формировалась структура микро-мезопористого цеолита МСМ-41^{15, 17}.

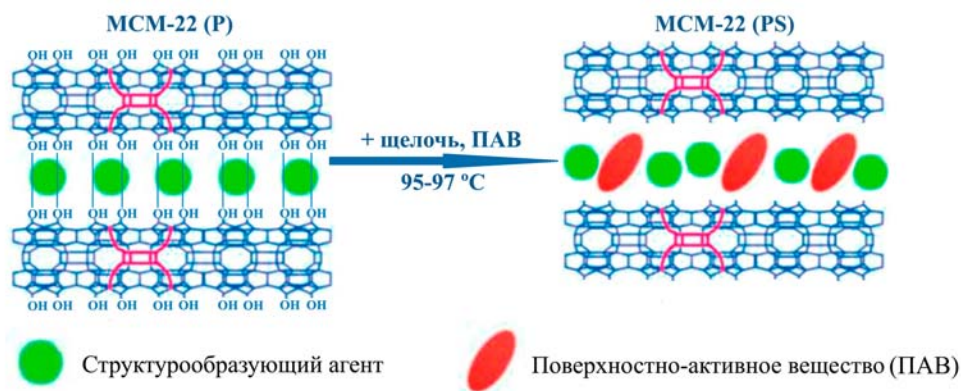


Рис. 3. Схематическое изображение образования прекурсора МСМ-22 (PS) из МСМ-22 (P)

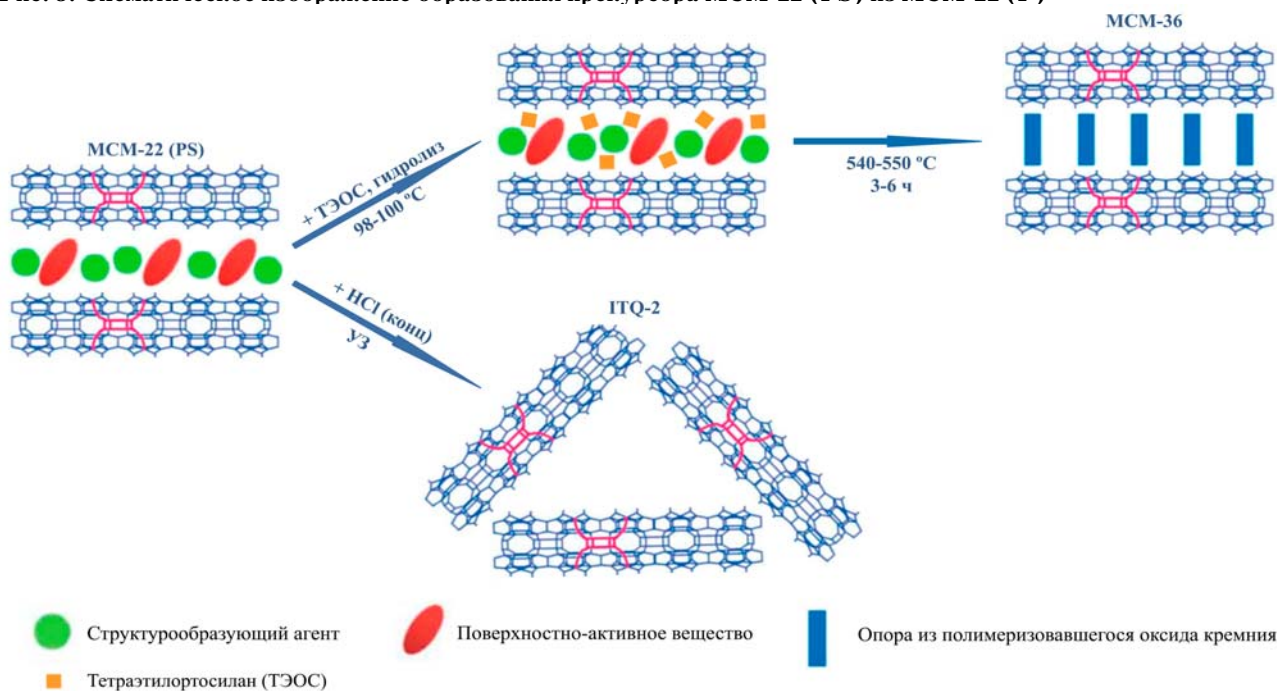


Рис. 4. Схематическое изображение образования цеолитов МСМ-36 и ИТQ-2 из прекурсора МСМ-22 (PS)

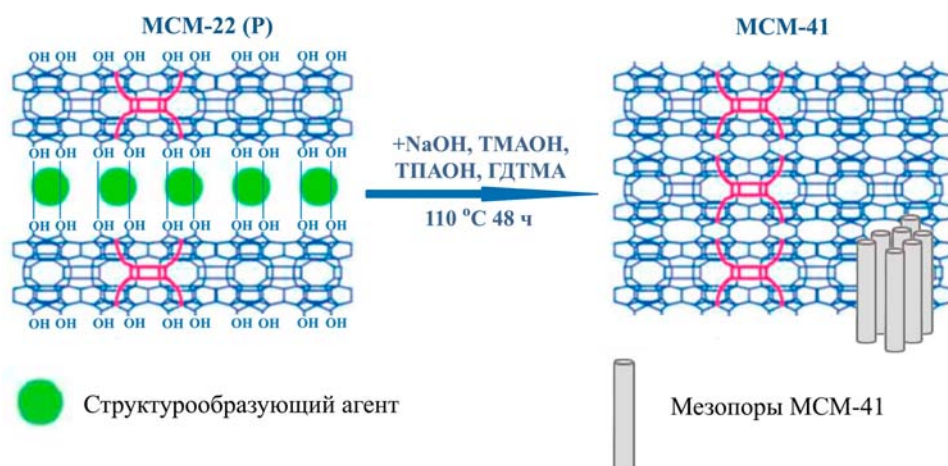


Рис. 5. Схематическое изображение образования цеолита МСМ-41 путем рекристаллизации МСМ-22

Помимо рассмотренных выше цеолитных структур известны и другие материалы структурного типа MWW, полученные путем прямого синтеза (МСМ-49 и МСМ-56). Данные цеолитные структуры синтезируют из реакционных смесей, содержащих источник кремния, алюминия, натрия и структурообразующий агент. Цеолит МСМ-56 синтезируется аналогично цеолиту МСМ-22, однако важным условием его образования является соблюдение в составе реакционной смеси мольного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 17\text{--}22$. Только в этом случае образуется структура цеолита МСМ-56 со случайно ориентированными не связанными слоями¹⁸. Синтез цеолита МСМ-56 требует тщательного контроля продолжительности кристаллизации (30–72 ч). При увеличении продол-

жительности свыше 72 часов происходит перекристаллизация в цеолит МСМ-49. Он имеет трехмерную структуру аналогичную МСМ-22, которая формируется в процессе кристаллизации и не требует прокаливания для уплотнения слоев^{19, 20}.

Таким образом, анализ литературных данных показал, что, используя различные синтетические процедуры, такие как прямой синтез, постсинтетические модификации (пилларирование, деламинирование, рекристаллизация), можно получить широкий спектр кристаллических структур, относящихся к типу MWW. Кроме того, постсинтетические модификации позволяют сформировать в кристаллах образующихся цеолитов не только микро-, но и мезопоры.

Литература

1. Roth W.J., Nachtigall P., Morris R.E., Cejka J. Two-Dimensional Zeolites: Current Status and Perspectives // *Chem. Rev.* – 2014. – V.114. – Pp.4807-4837.
2. Shamzhy M., Gil B., Opanasenko M., Roth W.J., Cejka J. MWW and MFI frameworks as model layered zeolites: structures, transformations, properties, and activity // *Catalysis*. – 2011. – V.11, №4. – Pp.2366-2396.
3. Герзелиев И.М., Хаджиев С.Н., Сахарова И.Е. Синтез этилбензола и трансалкилирование бензола диэтилбензолами на цеолитных катализаторах // *Нефтехимия*. – 2011. – Т.51, №1. – С.40-49.
4. Mochida I., Eguchi S., Hironaka M., Nagao S., Sakanishi K., Whitehurst D.D. The effects of seeding in the synthesis of zeolite MCM-22 in the presence of hexamethyleneimine // *Zeolites*. – 1997. – V.18, №2-3. – Pp.143-151.
5. Grzybek J., Roth W.J., Gil B., Korzeniowska A., Mazur M., Cejka J. A new layered MWW zeolite synthesized with the bifunctional surfactant template and the updated classification of layered zeolite forms obtained by direct synthesis // *Journal of Materials Chemistry*. – 2019. – V.7. – Pp.7701-7709.
6. Inagaki S., Kamino K., Hoshino M., Kikuchi E., Matsukata M. Textural and Catalytic Properties of MCM-22 Zeolite Crystallized by the Vapor-Phase

References

1. Roth W.J., Nachtigall P., Morris R.E., Cejka J. [Two-Dimensional Zeolites: Current Status and Perspectives]. *Chem. Rev.*, 2014, vol.114, pp.4807-4837.
2. Shamzhy M., Gil B., Opanasenko M., Roth W.J., Cejka J. [MWW and MFI frameworks as model layered zeolites: structures, transformations, properties, and activity]. *Catalysis*, 2011, vol.11, no.4, pp.2366-2396.
3. Gerzeliev I.M., Khadzhiev S.N., Sakharova I.E. *Sintez etilbenzola i transalkilirovanie benzola dietilbenzolami na tseolitnykh katalizatorakh* [Synthesis of ethylbenzene and transalkylation of benzene with diethylbenzenes on zeolite catalysts]. *Neftekhimiya* [Petrochemistry], 2011, vol.51, no.1, pp.40-49.
4. Mochida I., Eguchi S., Hironaka M., Nagao S., Sakanishi K., Whitehurst D.D. [The effects of seeding in the synthesis of zeolite MCM-22 in the presence of hexamethyleneimine]. *Zeolites*, 1997, vol.18, no.2-3, pp.143-151.
5. Grzybek J., Roth W.J., Gil B., Korzeniowska A., Mazur M., Cejka J. [A new layered MWW zeolite synthesized with the bifunctional surfactant template and the updated classification of layered zeolite forms obtained by direct synthesis]. *J. Mater. Chem.*, 2019, vol.7, pp.7701-7709.
6. Inagaki S., Kamino K., Hoshino M., Kikuchi E., Matsukata M. [Textural and Catalytic Properties of

- Transport Method // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 2004. – V.77, №6. – Pp.1249-1254.
7. Diaz U., Fornes V., Corma A. On the mechanism of zeolite growing: Crystallization by seeding with delayered zeolites // Microporous and Mesoporous material. – 2006. – V.90. – Pp.73-80.
8. Kollar M., Mihalyi R.M., Pal-Borbely G., Valyon J. Micro/mesoporous aluminosilicate composites from zeolite MCM-22 precursor // Microporous and Mesoporous material. – 2007. – V.99. – Pp.37-46.
9. Solanea F., Ramos O., Mendelssolm K., Heloise P., Pastore O. Lamellar zeolites: an oxymoron? // RSC Advances. – 2013. – V.3. – Pp.2084-2111.
10. Chlubna P., Roth W.J., Zukal A., Kubu M., Pavlatova J. Pillared MWW zeolites MCM-36 prepared by swelling MCM22P in concentrated surfactant solutions // Catalysis today. – 2012. – V.179, №1. – Pp.35-42.
11. Inagaki S., Imai H., Tsujiuchi S., Yakushiji H., Yokoi T., Tatsumi T. Enhancement of catalytic properties of interlayer-expanded zeolite Al-MWW via the control of interlayer silylation conditions // Microporous and Mesoporous material. – 2011. – V.142. – Pp.354-362.
12. Corma A., Fornes V., Martinez-Triguero J., Pergher S.B. Delaminated Zeolites: Combining the Benefits of Zeolites and Mesoporous Materials for Catalytic Uses // Journal of Catalysis. – 1999. – V.186. – Pp.57-63.
13. Luo H.Y., Luo H.Y., Michaelis V.K., Hodges S., Griffin R.G., Roman-Leshkov Y. One-pot synthesis of MWW zeolite nanosheets using a rationally designed organic structure-directing agent // Chem. Sci. – 2015. – V.6. – Pp.6320-6324.
14. Wei H., Xie S., Gao N., Liua K., Liua X., Xina W., Li X., Liua S., Xua L. Alkali treatment upon MCM-49 zeolite with various contents of HMI in the presence of CTAB and application in anisole acylation with acetic anhydride // Applied Catalysis. – 2015. – V.495. – Pp.152-161.
15. Song K., Guan J., Wu S., Yang Y., Liu B., Kan Q. Alkylation of Phenol with *tert*-Butanol Catalyzed by Mesoporous Material with Enhanced Acidity Synthesized from Zeolite MCM-22 // Catal Lett. – 2008. – V.126. – Pp.333-340.
16. Шкуропатов А.В., Попова А.Г., Иванова И.И. Алкилирование бензола пропиленом на иерархических цеолитах МВВ, полученных методом рекристаллизации // Современные молекулярные сита. – 2021. – Т.3, №2. – С.100-107.
17. Knyazeva E.E., Shkuropatov A.V., Zasukhin D.S., Dobryakova I.V., Ponomareva O.A., Ivanova I.I. Synthesis and Physicochemical Properties of Hierarchical MWW Zeolites // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2019. – V.93. – Pp.1939-1945.
18. Lawton S.L., Fung A.S., Kennedy G.J., Alemany L.B., Chang C.D., Hatzikos G.H., Lissy D.N., Rubin M.K., Timken H.-K. C., Steuernagel S. and Woessner D. E. Zeolite MCM-49: A Three-Dimensional MCM-22 Analogue Synthesized by *in situ* Crystallization // Phys. Chem. – 1996. – V.100, №9. – Pp.3788-3798.
19. Inagaki S., Tatsumi T. Vapor-phase silylation for the construction of monomeric silica punchons in the interlayer micropores of Al-MWW layered precursor // Chemical communications. – 2009. – №18. – Pp.2583-2585.
20. Juttu G.G., Lobo R.F. Characterization and catalytic properties of MCM-56 and MCM-22 zeolites // Microporous Mesoporous Mater. – 2000. – V.40, №1. – Pp.9-23.
- MCM-22 Zeolite Crystallized by the Vapor-Phase Transport Method]. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2004, vol.77, no.6, pp.1249-1254.
7. Diaz U., Fornes V., Corma A. [On the mechanism of zeolite growing: Crystallization by seeding with delayered zeolites]. *Microporous and Mesoporous material*, 2006, vol.90, pp.73-80.
8. Kollar M., Mihalyi R.M., Pal-Borbely G., Valyon J. [Micro/mesoporous aluminosilicate composites from zeolite MCM-22 precursor]. *Microporous and Mesoporous material*, 2007, vol.99, pp.37-46.
9. Solanea F., Ramos O., Mendelssolm K., Heloise P., Pastore O. [Lamellar zeolites: an oxymoron?]. *RSC Advances*, 2013, vol.3, pp. 2084-2111.
10. Chlubna P., Roth W.J., Zukal A., Kubu M., Pavlatova J. [Pillared MWW zeolites MCM-36 prepared by swelling MCM22P in concentrated surfactant solutions]. *Catalysis today*, 2012, vol.179, no.1, pp.35-42.
11. Inagaki S., Imai H., Tsujiuchi S., Yakushiji H., Yokoi T., Tatsumi T. [Enhancement of catalytic properties of interlayer-expanded zeolite Al-MWW via the control of interlayer silylation conditions]. *Microporous and Mesoporous material*, 2011, vol.142, pp.354-362.
12. Corma A., Fornes V., Martinez-Triguero J., Pergher S.B. [Delaminated Zeolites: Combining the Benefits of Zeolites and Mesoporous Materials for Catalytic Uses]. *Journal of Catalysis*, 1999, vol.186, pp.57-63.
13. Luo H.Y., Luo H.Y., Michaelis V.K., Hodges S., Griffin R.G., Roman-Leshkov Y. [One-pot synthesis of MWW zeolite nanosheets using a rationally designed organic structure-directing agent]. *Chem. Sci.*, 2015, vol.6, pp.6320-6324.
14. Wei H., Xie S., Gao N., Liua K., Liua X., Xina W., Li X., Liua S., Xua L. [Alkali treatment upon MCM-49 zeolite with various contents of HMI in the presence of CTAB and application in anisole acylation with acetic anhydride]. *Applied Catalysis*, 2015, vol.495, pp.152-161.
15. Song K., Guan J., Wu S., Yang Y., Liu B., Kan Q. [Alkylation of Phenol with *tert*-Butanol Catalyzed by Mesoporous Material with Enhanced Acidity Synthesized from Zeolite MCM-22]. *Catal. Lett.*, 2008, vol.126, pp.333-340.
16. Shkuropatov A.V., Popova A.G., Ivanova I.I. *Alkilirovanie benzola propilenom na ierarkhicheskikh tseolitakh MWW, poluchennykh metodom rekristallizatsii* [Alkylation of benzene with propylene on MWW hierarchical zeolites prepared by recrystallization]. *Sovremennye molekuliarnye sita* [Modern molecular sieves], 2021, vol.3. no.2, pp.100-107.
17. Knyazeva E.E., Shkuropatov A.V., Zasukhin D.S., Dobryakova I.V., Ponomareva O.A., Ivanova I.I. [Synthesis and Physicochemical Properties of Hierarchical MWW Zeolites]. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 2019, vol.93, pp.1939-1945.
18. Lawton S.L., Fung A.S., Kennedy G.J., Alemany L.B., Chang C.D., Hatzikos G.H., Lissy D.N., Rubin M.K., Timken H.-K. C., Steuernagel S. and Woessner D. E. [Zeolite MCM-49: A Three-Dimensional MCM-22 Analogue Synthesized by *in situ* Crystallization]. *Phys. Chem.*, 1996, vol.100, no.9, pp.3788-3798.
19. Inagaki S., Tatsumi T. [Vapor-phase silylation for the construction of monomeric silica punchons in the interlayer micropores of Al-MWW layered precursor]. *Chemical communications*, 2009, no.18, pp.2583-2585.
20. Juttu G.G., Lobo R.F. [Characterization and catalytic properties of MCM-56 and MCM-22 zeolites]. *Microporous and Mesoporous Mater.*, 2000, vol.40, no.1, pp.9-23.

Г. З. Гейдарли (асп.)^а, Р. П. Джафаров (к.т.н., в.н.с.)^б,
Ч. К. Расулов (д.х.н., проф., зав.лаб.)^а, А. М. Дадашева (н.с.)^б

ПОСТРОЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ *n*-(1-МЕТИЛЦИКЛОГЕКСИЛ)ФЕНОЛА С УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ZnCl₂

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева

Министерства науки и образования Азербайджанской Республики,

^а лаборатория химии и технологии циклоалкилфенолов,

^б лаборатория оптимизации химических процессов и математического моделирования

Республика Азербайджан, AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: heyderligunay6@gmail.com

G. Z. Haydarli, R. P. Jafarov, Ch. K. Rasulov, A. M. Dadasheva

CONSTRUCTION OF A KINETIC MODEL OF THE ACYLATION REACTION OF *p*-(1-METHYLCYCLOHEXYL)PHENOL WITH ACETIC ACID IN THE PRESENCE OF NANOSTRUCTURED ZnCl₂

Y. H. Mamedaliyev's Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education

30, Khojaly ave. 30, AZ1025, Baku, Republic of Azerbaijan; e-mail: heyderligunay6@gmail.com

Разработана кинетическая модель реакции ацилирования *n*-(1-метилциклогексил)фенола с уксусной кислотой в присутствии наноструктурированного ZnCl₂ на γ -Al₂O₃. Кинетические закономерности реакции ацилирования исследовались в диапазоне варьирования температуры от 120 до 150 °С, продолжительности реакции, от 30 до 210 мин, молярное соотношение *n*-(1-метилциклогексил)фенола с уксусной кислотой равным 1:2. На основании механизма реакции составлена система дифференциальных уравнений, описывающая изменение концентрации исходных веществ, а также продуктов реакции во времени. Показано, что предложенная модель адекватно описывает экспериментальные данные.

Ключевые слова: адекватность кинетической модели; алкилфенол; ацетофенон; ацилирование; константы скорости; нанокатализатор; уксусная кислота; энергия активации.

Алкилфенолы представляют собой семейство органических соединений, полученных алкилированием фенолов. Алкилфенолы широко используются в качестве предшественников детергентов, добавок к горюче-смазочным материалам, полимерам и в качестве компонентов для фенольных смол¹⁻³.

A kinetic model of the acylation reaction of *p*-(1-methylcyclohexyl) phenol with acetic acid in the presence of nano-structured ZnCl₂ impregnated on γ -Al₂O₃ has been developed. The kinetic patterns of the acylation reaction were studied in the temperature range from 120 to 150 °C, reaction duration from 30 to 210 min, and the molar ratio of *p*-(1-methylcyclohexyl)-phenol to acetic acid equal to 1:2. Reaction orders, activation energies, and rate constants for individual stages were determined. Based on the reaction mechanism, a system of differential levels has been compiled that describes the change in the concentration of the starting substances, as well as the reaction products, over time. It is shown that the proposed model adequately describes the experimental data.

Key words: acetic acid; acetophenone; activation energy; acylation; adequacy of kinetic models; alkylphenol; nanocatalyst; rate constants.

Ацилирование алкилфенолов является одним из основных методов построения углеродного скелета молекулы, и поэтому эти процессы имеют большое значение в органическом синтезе, в том числе в синтезе антиоксидантов, фотостабилизаторов, пластификаторов, оксигенатов, присадок и т.д.⁴⁻⁶.

Целью кинетического исследования является установление наиболее вероятного механизма

Дата поступления 03.05.23

ее протекания и построение на его основе адекватной кинетической модели. Последнее является необходимым условием для моделирования, оптимизации и масштабирования химического процесса, позволяющим в кратчайший срок переходить от изучения в лабораторных условиях к ее промышленному внедрению ⁷.

Материалы и методы

Построение кинетических моделей и определение имеющихся в них неизвестных параметров, как правило, осуществляются на основе экспериментальных данных. Хотя исследователю обычно известна физико-химическая природа изучаемого класса химических реакций, влияние на их скорость температуры, давления, концентрации реагирующих веществ, состава и свойств катализатора определяют экспериментальным путем.

Далее строят кинетическую модель путем подбора подходящих уравнений реакции и последующего определения неизвестных параметров ⁸.

Кинетические закономерности реакции исследовались в диапазоне варьирования: температуры от 120 до 150 °С при времени реакции от 30 до 210 мин и мольном соотношении 1-метилциклогексилфенола (АФ) к уксусной кислоте (УК), равным 1:2.

Результаты и их обсуждение

Анализ экспериментальных данных (табл. 1) позволяет предположить, что совокупность реакции протекающих при синтезе целевого продукта, путем ацилирования АФ с УК можно представить в общем виде схемой 1.

Для создания кинетической модели реакции в общем случае необходимо описывать характер изменения каждого компонента участвующего в реакции. Общее изменение концентрации какого-либо вещества в реагирующей системе учитывает участие этого вещества во всех реакциях.

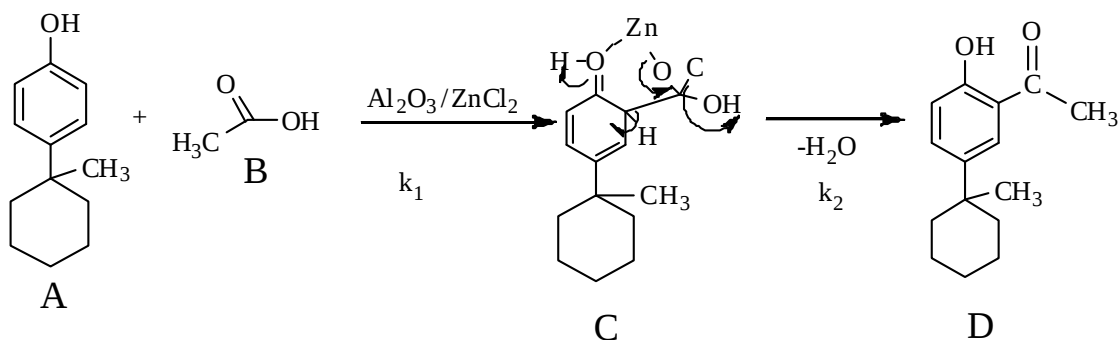


Схема 1

Таблица 1
Экспериментальные значения концентрации C_i компонентов реакционной смеси

Комп-т	C_i , моль/л (при t , мин)							
	0	30	60	90	120	150	180	210
$T = 393 \text{ K}$								
АФ	1	0.95/ 0.90	0.82/ 0.80	0.77/ 0.75	0.71/ 0.70	0.65/ 0.63	0.61/ 0.58	0.56/ 0.55
УК	1	0.94/ 0.91	0.85/ 0.83	0.81/ 0.78	0.74/ 0.72	0.67/ 0.64	0.62/ 0.60	0.58/ 0.56
ЦГАФ	0	0.20/ 0.17	0.35/ 0.32	0.51/ 0.53	0.59/ 0.57	0.73/ 0.71	0.80/ 0.77	0.9/ 0.87
$T = 408 \text{ K}$								
АФ	1	0.82/ 0.79	0.71/ 0.70	0.63/ 0.61	0.55/ 0.52	0.50/ 0.48	0.44/ 0.43	0.36/ 0.37
УК	1	0.85/ 0.83	0.72/ 0.71	0.65/ 0.62	0.57/ 0.50	0.52/ 0.49	0.46/ 0.47	0.38/ 0.40
ЦГАФ	0	0.30/ 0.28	0.45/ 0.43	0.57/ 0.55	0.67/ 0.66	0.79/ 0.77	0.87/ 0.85	0.95/ 0.92
$T = 423 \text{ K}$								
АФ	1	0.68/ 0.66	0.59/ 0.57	0.51/ 0.49	0.45/ 0.43	0.39/ 0.36	0.34/ 0.32	0.30/ 0.29
УК	1	0.72/ 0.70	0.64/ 0.65	0.53/ 0.54	0.46/ 0.44	0.37/ 0.35	0.31/ 0.29	0.27/ 0.25
ЦГАФ	0	0.4/ 0.38	0.53/ 0.51	0.61/ 0.60	0.72/ 0.71	0.85/ 0.83	0.93/ 0.91	0.97/ 0.96

*ЦГАФ – 2-гидрокси-5(1-метилциклогексил) ацетофенон; в числителе экспериментальные данные, в знаменателе – расчетные значения.

Поэтому для каждого вещества можно записать уравнение:

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum Y_{ik} \cdot W_k \quad (1)$$

где C_i – концентрации исходных веществ и продуктов реакции;

W_k – скорость K -ой реакции: со знаком минус для реакций, в которых данное вещество является исходным компонентам, и со знаком плюс, когда вещество представляет собой продукт реакции,

ik – стехиометрический коэффициент i -го вещества K -ой реакции.

На основании вышеприведенной схемы механизма реакции составлена система дифферен-

Кинетические параметры реакции

Константа скорости, k_i , л·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹	Температура, К			Энергия активации E_i , кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель, k_{oi} л·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹
	393	408	418		
k_1^I	0.006	0.015	0.036	52.6	$0.9 \cdot 10^5$
k_1^{II}	0.007	0.026	0.045	55.2	$0.1 \cdot 10^6$
k_1^{III}	0.0082	0.037	0.068	60.5	$0.2 \cdot 10^6$

циальных уравнений, описывающая изменение концентрации исходных веществ, а также продуктов реакции во времени:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1^I \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2}; \quad (2)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_1^{II} \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2}; \quad (3)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_1^{III} \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2} - k_2 \cdot C_C; \quad (4)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_2 \cdot C_C. \quad (5)$$

где C_A, C_B, C_C, C_D – концентрации фенола, УК, промежуточного комплекса и целевого продукта;

$k_1^I, k_1^{II}, k_1^{III}, k_2$ – константы скоростей реакций;

n_1, n_2 – порядок реакций;

t – время реакции.

Промежуточное комплексное соединение **I** получается и расходуется в ходе реакции и на выходе не обнаруживается. Поэтому приравняв к нулю скорость образования и расходования этого вещества, находим выражение концентрации этого комплекса через известные вещества А и В:

$$\begin{aligned} \frac{dC_C}{dt} &= k_1^{III} \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2} - k_2 \cdot C_C = 0; \\ C_C &= \frac{k_1^{III} \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2}}{k_2}. \end{aligned} \quad (6)$$

Подставив выражение (6) в уравнение (5) получим новую систему дифференциальных уравнений:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1^I \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2}; \quad (7)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_1^{II} \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2}; \quad (8)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_2 \cdot \frac{k_1^{III} \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2}}{k_2} = k_1^{III} \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2}. \quad (9)$$

Оценку кинетических констант дифференциальных уравнений (7)–(9) осуществляли модифицированным методом случайного поиска с автоматическим выбором шага. С этой целью использовали разработанный пакет прикладных программ ⁹.

Кинетические константы определяли для каждой температуры. Результаты расчета констант скоростей представлены в табл. 2. Представляя зависимость константы скорости реакции от температуры в виде уравнения Аррениуса ¹⁰, рассчитали значения энергии активации и предэкспоненциальных множителей (табл. 2).

Определены также значения порядка реакций: $n_1 = 0.94$; $n_2 = 0.98$. Кинетическая модель, составленная на основе выбранной схемы механизма реакции и при найденных значениях констант скоростей, хорошо описывает реакцию.

Адекватность выбранной модели проверяли на персональном компьютере ПК путем минимизации суммы квадрата разности экспериментальных и расчетных величин по формуле ¹¹:

$$F = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^m \left[\frac{C_{ij}^e - C_{ij}^p}{C_{ij}^e} \right]^2 \rightarrow \min; i \neq j, \quad (10)$$

где $j = 1, \dots, N$ – общее число экспериментов
 $i = 1, \dots, m$ – число компонентов.

Результаты расчета на ПК показали хорошую сходимость экспериментальных и расчетных данных. Расхождения по исходному и конечному продукту не превышали 5–7 %, то есть разработанная кинетическая модель реакции ацилирования *n*-(1-метилциклогексил)фенола с уксусной кислотой в присутствии наноструктурированного $ZnCl_2$ адекватно описывает экспериментальные данные.

Литература

1. Chukicheva I.Yu., Fedorova O.V. Koroleva A.A. Alkylation of phenol and hydroquinone by prenol in the presence of organoaluminum catalysts // *Chemistry of Natural compounds*.– 2018.– V.54, №1.– Pp.1-6.
2. Venkatesha N.J., Bhat Y.S., Prakash Jai B.S. Re-usability of zeolites and modified clays for alkylation of cyclohexanol a contrast study // *RSC Adv*.– 2015.– №1.– Pp.69348-69355.
3. Resulov Ch.K., Ibrahimov Kh.D., Madjidov E.A. Investigation of the reaction of phenol interaction with the fraction 130–190 °C of liquid pyrolysis product, in the presence of catalyst KU-23 // *Journal of Applied Chemistry*.– 2013.– V.86, №1.– Pp.32-36.
4. Tachrim Z., Wang L., Murai Y. Trifluoromethanesulfonic Acid as Acylation Catalyst: Special Feature for C- and/or O-Acylation Reactions // *Catalysts*.– 2017.– №7.– Pp.12-40.
5. Гасанов А.А., Гурбанлы У.Р., Гейдарли Г.З. Синтез и свойства 2-гидрокси-3[3(4)-метилциклогексен-3-ил-изопропил]-5-арилалкилацетофенона // *Российский химический журнал*.– 2022.– №4.– С.42-48.
6. Гейдарли Г.З., Джафаров Р. П., Расулов Ч. К., Маннафова А. Р. Оптимизация процесса ацилирования пара-(1-метилциклогексил)фенола уксусной кислотой в присутствии нанокаталитической системы // *Мир нефтепродуктов*.– 2022.– №5.– С.32-36.
7. Слинько М.Г. Основы и принципы математического моделирования каталитических процессов. Новосибирск: Институт катализа им. Г.К.Борескова, 2004.– 488 с.
8. Ермакова А., Гудков В.А., Аникеев В.И. Идентификация кинетических моделей // *Кинетика и катализ*.– 1997.– Т.38, №2.– С.309-318.
9. Абилов А.Г., Велиева Ф.М., Алиев А.Т. Оценка кинетических параметров много маршрутных стационарных каталитических реакций: пакет прикладных программ ГОСФАП.– 1987.– №5088000096.
10. Эммауэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики.– М.: Высшая школа.– 1984.– 463 с.
11. Кетков Ю.Л., Кетков А.Ю. Шульц М.М. Матлаб-6 программирование численных методов.–СПб.: Изд-во БХВ, 2004.– 662 с.

References

1. Chukicheva I.Yu., Fedorova O.V. Koroleva A.A. [Alkylation of phenol and hydroquinone by prenol in the presence of organoaluminum catalysts]. *Chemistry of Natural compounds*, 2018, vol.54, no.1, pp.1-6.
2. Venkatesha N.J., Bhat Y.S., Prakash Jai B.S. [Re-usability of zeolites and modified clays for alkylation of cyclohexanol a contrast study]. *RSC Adv*, 2015, no.1, pp.69348-69355.
3. Resulov Ch.K., Ibrahimov Kh.D., Madjidov E.A. [Investigation of the reaction of phenol interaction with the fraction 130–190 °C of liquid pyrolysis product, in the presence of catalyst KU-23]. *Journal of Applied Chemistry*, 2013, vol.86, no.1, pp.32-36.
4. Tachrim Z., Wang L., Murai Y. [Trifluoromethanesulfonic Acid as Acylation Catalyst: Special Feature for C- and/or O-Acylation Reactions] *Catalysts*, 2017, no.7, pp.12-40.
5. Hasanov A. A., Gurbanly U. R., Haydarli G. Z. *Sintez i svoystva 2-gidroksi-3[3(4)-metiltsiklogeksen-3-il-izopropil]-5-arilalkilatsetofenona* [Synthesis and properties of 2-hydroxy-3[3(4)-methylcyclohexen-3-yl-isopropyl]-5-arylalkylacetophenone]. *Russian Chemical Journal*, 2022, no.4, pp. 42-48.
6. Haydarli G.Z., Jafarov R. P., Rasulov Ch. K., Manafova A. R. *Optimizatsiya protsessa atsilirovaniya para-(1-metiltsiklogeksil)fenola uksusnoy kislotoy v prisutstvii nanokataliticheskoy sistemy* [Optimization of the process of acylation of para-(1-methylcyclohexyl)-phenol with acetic acid in the presence of a nanocatalytic system]. *Mir nefteproduktov* [World of Oil Products], 2022, no.5, pp. 32-36.
7. Slinko M.G. *Osnovy i printsipy matematicheskogo modelirovaniya kataliticheskikh protsessov* [Fundamentals and principles of mathematical modeling of catalytic processes]. Novosibirsk: Institute of Catalysis G.K. Boreskova Publ., 2004, p.488
8. Ermakova A., Gudkov V.A., Anikeev V.I. *Identifikatsiya kineticheskikh modeley* [Identification of kinetic models]. *Kinetika i kataliz* [Kinetics and catalysis]. 1997, vol.38, no.2, pp.309-318.
9. Abilov A.G., Velieva F.M., Aliev A.T. *Otsenka kineticheskikh parametrov mnogomارشrutnykh statsionarnykh kataliticheskikh reaktsiy. Paket prikladnykh programm* [Estimation of the kinetic parameters of multiroute stationary catalytic reactions. Application software package]. GOSFAP. Publ., 1987, no.5088000096.
10. Emmauel N.M., Knorre D.G. *Kurs khimicheskoy kinetiki* [Course of chemical kinetics]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1984, 463 p.
11. Ketkov Yu.L., Ketkov A.Yu. Shults M.M. *Matlab-6 programmirovaniye chislennykh metodov* [Matlab-6 programming of numerical methods]. Saint Petersburg, BHV Publ., 2004, 662 p.

В. Н. Гусаков (к.х.н.)¹, Р. М. Султанова (д.х.н., проф.)¹,
Ю. Г. Борисова (к.х.н., доц.)¹, Д. Е. Новиков (к.х.н., дир.)²

ЦИФРОВАЯ МЕТОДОЛОГИЯ ВЫБОРА ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ НЕФТЕПРОМЫСЛОВОЙ ХИМИИ

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет
кафедра общей, аналитической и прикладной химии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: rimmams@yandex.ru

² ООО «TETRATEC»
420087, г. Казань, ул. Родины, 7; e-mail: tetrathec@tetrathec.ru

V. N. Gusakov¹, R. M. Sultanova¹, Yu. G. Borisova¹, D. E. Novikov²

DIGITAL METHODOLOGY FOR THE SELECTION OF CHEMICAL REAGENTS FOR OILFIELD CHEMISTRY

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

² LLC «TETRATEC»
7, Rodiny Str., 420087, Kazan, Russia; e-mail: tetrathec@tetrathec.ru

Разработана и протестирована в лабораторных и промышленных условиях цифровая технология подбора нефтепромысловых реагентов-аналогов растворителей асфальтеносмолопарафиновых отложений «Флек R016», «Пралт НК-3», «РТС-2» и «РКДмФ-2» и ингибиторов коррозии «Сонкор 9920А» и «Кормастер 1035» для замены базовых реагентов Dewaxol 7604 и «Сонкор 9011М» соответственно, методом регистрации и численного сравнения оцифрованных ИК- и/или КР-спектров. Описан новый метод моющей способности растворителей по отношению к асфальтено-смоло-парафиновым отложениям и определения защитного действия ингибиторов коррозии. Обсуждаются физико-химические методы оценки эффективности реагентов-аналогов на основе корреляции величины сигнала детектора и волнового числа сигналов детекторов в спектрах комбинационного рассеяния (КР) или поглощения в инфракрасной области (ИК) базового и альтернативных реагентов, характеризующих компонентный состав этих реагентов.

Ключевые слова: инфракрасная спектроскопия; нефтепромысловый реагент; спектроскопия комбинационного рассеяния; цифровой идентификатор.

Работа выполнена при поддержке государственной программы Минобрнауки России по научной деятельности, номер для публикаций FEUR-2022-0007 «Нефтехимические реагенты, масла и материалы для теплоэнергетики»

A digital technology for the selection of oilfield reagents-analogues of asphaltene-resin-paraffin deposits solvents «Fleck R016», «Pralt NK-3», «RTS-2» and «RKDMF-2» and corrosion inhibitors «Soncor 9920A» and «Cormaster 1035» was developed and tested in laboratory and field conditions to replace the basic reagents Dewaxol 7604 and «Soncor 9011M», respectively, by the method of registration and numerical comparison of digitized IR and/or Raman spectra. A new method of detergent ability of solvents in relation to asphaltene-resin-paraffin deposits and determination of the protective effect of corrosion inhibitors is described. Physicochemical methods for assessing the effectiveness of analogue reagents based on the correlation of the detector signal value and the wave number of detector signals in Raman spectra (Raman) or absorption in the infrared (IR) region of basic and alternative reagents characterizing the component composition of these reagents are discussed.

Key words: digital identifier; infrared spectroscopy; oilfield reagent; Raman spectroscopy.

The work was financially supported by the state task of the Russian state assignment of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the field of scientific activity (number for publications FEUR-2022-0007 «Petrochemical reagents, oils and materials for thermal power industry»

Дата поступления 15.08.23

Известно, что для удаления асфальтосмоло-парафиновых отложений (АСПО) с поверхности нефтепромыслового оборудования, а также в качестве ингибиторов коррозии, деэмульгаторов, бактерицидов применяются как индивидуальные углеводородные растворители, так и композиции на их основе^{1–5}. Данный физико-химический метод на сегодня является наиболее известным и распространенным способом борьбы с АСПО, коррозией в технологических процессах добычи, транспорта, хранения и переработки нефти. Несмотря на то, что разработке методологических основ направленного подбора растворителей для эффективного удаления АСПО посвящено значительное количество работ, проблема целенаправленного подбора оптимального состава растворителя для конкретных условий эксплуатации скважины или промыслового объекта остается актуальной задачей.

Эффективность действия ингибиторов, применяемых для предотвращения образования АСПО, оценивается по различным методикам^{6–8}. Так, известен способ, использующий уравнение Аррениуса, основным параметром которого является энергия активации, определяющая среднее время жизни углеводородов нефти. Определение величины рассматриваемого параметра позволяет выявить слабые водородные связи углеводородов и наличие ориентационных и дисперсионных сил. В целом параметр характеризует энергию разрыва слабых водородных связей и представляет собой функцию структурных молекулярных параметров, на которую не влияют условия проведения эксперимента, температура⁹. Известен метод «холодного стержня», применяемый для тестирования ингибиторов АСПО¹⁰. Подбор реагентов для промышленного применения осуществляется тремя способами: путем лабораторных исследований^{11, 12}, путем опытно-промышленных испытаний¹³ или их комбинации¹⁴.

В настоящей работе для успешной замены зарубежных композиций и материалов, поиска новых реагентов мы использовали цифровую оценку КР- и ИК-спектров стандартных композиций и составов, которые имеют высокие перспективы практического использования. Данный подход позволяет избежать трудоемких, длительных опытно-промышленных и лабораторных исследований и значительно расширить число исследуемых продуктов.

Методика эксперимента

Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировали на спектрометре ОРТЕС-785L Ram (АО «ОПТЕК»). Длина волны лазера воз-

буждения 785 нм, мощность лазера 135 мВт (30% от максимального), время накопления сигнала 40–3920 мс. Итоговый спектр реагента фиксировался по результатам регистрации и усреднения 10 единичных спектров. Для регистрации ИК-спектров использовали оборудование марки «Cary 630 FTIR» с Фурье преобразователем («Agilent Technologies»). Спектральный диапазон 450–4000 см^{–1}, спектральное разрешение 4 см^{–1}.

Товарные нефтепромысловые реагенты отобраны из тарных упаковок производителей.

В качестве замены базовому растворителю выбирался один или несколько альтернативных реагентов с наибольшей количественной степенью схожести их спектров. Степень схожести количественно оценивалась по одному из известных математических алгоритмов обработки корреляций.

В качестве параметров для построения корреляции использовали величины сигнала детектора и волновое число сигналов детекторов в спектрах комбинационного рассеяния (КР) или поглощения в инфракрасной области (ИК) базового и альтернативных реагентов.

Оцифрованные спектры альтернативных реагентов использовали для количественного выбора одного или нескольких из них: выбирали реагенты с наибольшей количественной степенью схожести их оцифрованных спектров со спектром базового реагента по одному из известных математических алгоритмов¹⁵, с помощью коэффициента линейной корреляции Пирсона (R) по формуле (1):

$$R = \frac{\sum [(SB_v - SB) \cdot (SA_v - SA)]}{\sqrt{\left[\sum (SB_v - SB)^2 \right] \cdot \left[\sum (SA_v - SA)^2 \right]}}, \quad (1)$$

где SB – среднее значение сигнала детектора по выборке SB_v ;

SA – среднее значение сигнала детектора по выборке SA_v .

По формуле (1) рассчитывали коэффициенты линейной корреляции Пирсона (R) сигналов детектора при одинаковом волновом числе в спектрах (v) для каждой пары одного из альтернативных реагентов (SA_v) и базового реагента (SB_v). Расчет повторяли для всех альтернативных реагентов, обеспечивая максимальную выборку и охват всех доступных торговых марок.

Для замены базового выбирали альтернативные реагенты с наибольшим значением коэффициента линейной корреляции Пирсона не менее 0.7.

Результаты и обсуждение

Лабораторные исследования и промышленные испытания проводились на объектах добычи неф-

тедобывающего предприятия в регионе Урало-Поволжья на нескольких классах нефтепромысловых химических реагентов: растворителях и ингибиторах асфальтеносмолопарафиновых отложений (АСПО), ингибиторах коррозии и солеотложений, деэмульгаторах, поглотителях сероводорода, бактерицидах. В апробации технологии внутри одного класса были задействованы реагенты, прошедшие успешные промысловые испытания и допущенные к промышленному применению на одном объекте, имеющие подтвержденный нормативный уровень эффективности.

В качестве растворителей АСПО были использованы растворители «Флек Р016», «Пралът НК-3», «РТС-2», «РКДмФ-2», в качестве базового реагента – Dewaxol 7604 (растворитель АСПО, предназначен для промывок нефтепроводов, скважинного и нефтепромыслового оборудования от отложений АСПО).

Эффективность цифровой оценки спектров КР и ИК-спектров стандартных композиций и составов подтверждена результатами, полученными при лабораторных исследованиях моющей способности растворителей по отношению к АСПО (табл. 1) и определении защитного действия ингибиторов коррозии (табл. 2).

Согласно полученным результатам, альтернативный растворитель АСПО марки «Флек Р016» с наиболее высоким значением коэффициента корреляции Пирсона ($R = 0.943$) КР-спектра к спектру базового реагента «Dewaxol 7604» (рис. 1) показал наиболее близкое значение моющей способности и удельной емкости по АСПО (табл. 1).

Лабораторные тесты показали, что при необходимости расширения конкурентной среды с сохранением эффективности технологий добычи в качестве реагента-аналога базовому реагенту мар-

ки «Dewaxol 7604» целесообразно выбрать растворитель «Флек-016».

Таблица 1

Результаты испытаний технологии на растворителях АСПО

Марка растворителя	Показатель эффективности растворителя АСПО		Коэффициент корреляции Пирсона
	Моющая способность, %	Удельная емкость по АСПО, кг/м ³	
Dewaxol 7604*	99.3±15.9	86	1.000
Флек Р016	95.6±15.3	73	0.943
Пралът НК-3	57.1±9.1	51	0.802
РТС-2	27.4±4.4	27	0.547
РКДмФ-2	2.6±0.4	3	0.038

*Dewaxol 7604 – базовый реагент растворитель АСПО

Наряду с КР-спектроскопией, использование спектроскопии ИК-диапазона расширяет область применимости технологии в том числе на реагенты с флуоресцирующими компонентами и на реагенты с компонентами, не имеющими полос испускания в спектрах комбинационного рассеяния.

Альтернативные ингибиторы коррозии марок «Сонкор 9920А» и «Кормастер 1035» имеют практически равные защитные действия между собой и с базовым ингибитором «Сонкор 9011М».

Коэффициент корреляции ИК-спектров альтернативных реагентов и базового реагента (рис. 2) также практически равны и составляют 0.980 и 0.981 (табл. 2).

Лабораторные тесты и цифровая технология показали, что сохранение достигнутой эффективности ингибирования коррозии на базовом реагенте «Сонкор 9011М» возможно обеспечить при использовании реагентов-аналогов марок «Сонкор 9920А» и «Кормастер 1035».

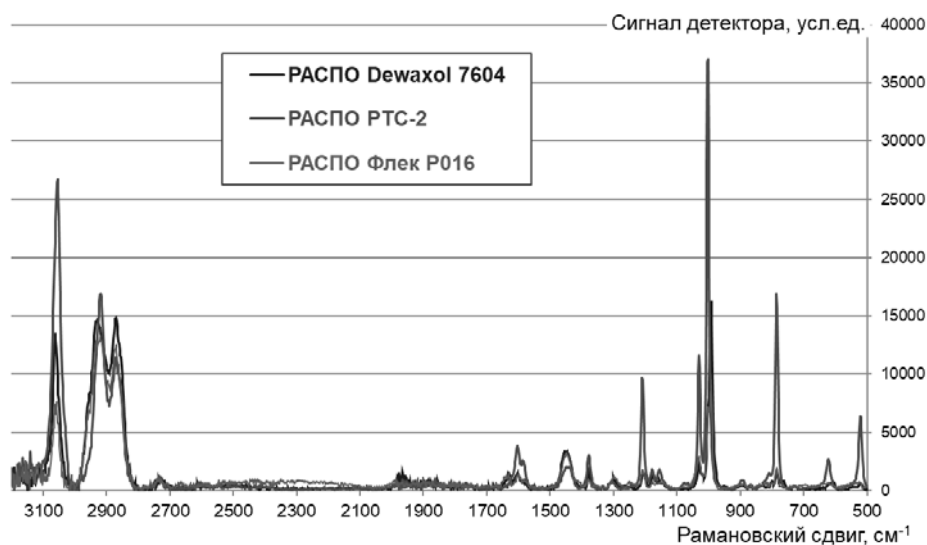


Рис. 1. КР-спектры растворителей АСПО

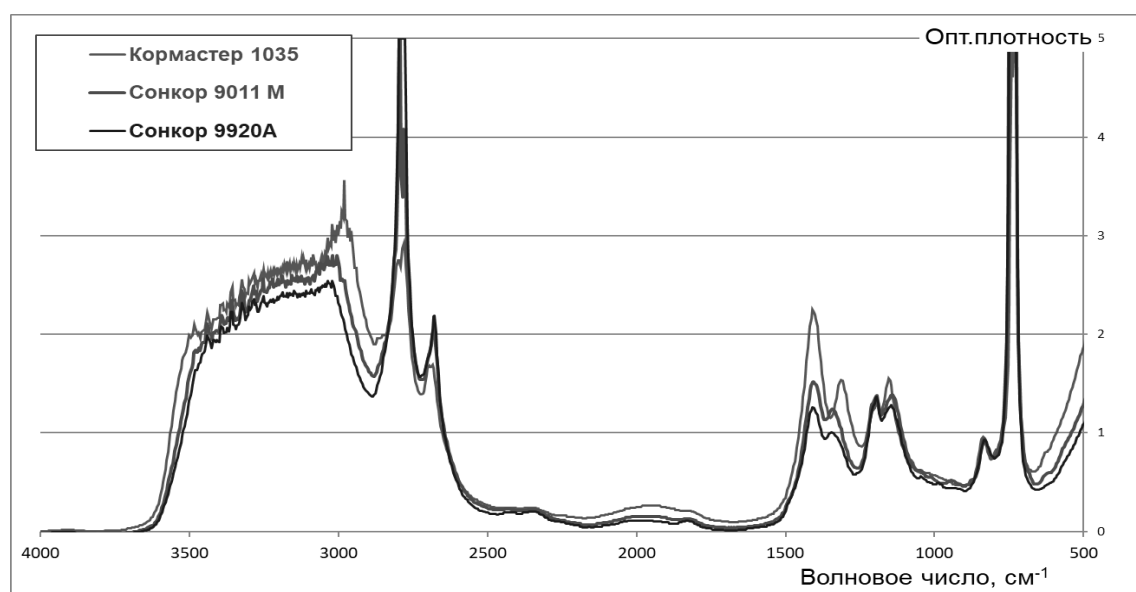


Рис. 2. ИК-спектры ингибиторов коррозии

Таблица 2
Результаты лабораторных испытаний
ингибиторов коррозии¹⁶

Марка ингибитора	Защитное действие при дозировке 20 г/т, %		Коэффициент корреляции Пирсона
	Модельный раствор	Система «Нефть-Вода»	
Сонкор 9011М*	96.1±0.4	97.4±0.4	1.000
Сонкор 9920А	96.1±0.4	95.4±0.6	0.980
Кормастер 1035	95.7±0.25	94.2±0.4	0.981

*Сонкор 9011М – базовый реагент ингибитор коррозии

Таким образом, предлагаемая методология является перспективной для создания электронной базы цифровых идентификаторов объектив-

ного контроля постоянства состава на всех стадиях жизненного цикла нефтепромысловых реагентов «выходной контроль» – «сертификация» – «лабораторные исследования» – «промысловые испытания».

Цифровые идентификаторы реагентов позволяют оперативно, количественно и объективно оценить постоянство состава и свойств нефтепромысловых реагентов при изменении эффективности процессов добычи, перекачки, подготовки нефти или газа за пределами гарантийного срока хранения опытной партии.

Создание цифровых технологий актуально для контроля качества реагентов на автономных и шельфовых месторождениях в условиях отсутствия или удаленности химической лаборатории.

Литература

1. Tanirbergenova S., Ongarbayev Y.B., Tileuberdi Y., Zhambolova A., Kanzharkhan E., Mansurov Z. Selection of Solvents for the Removal of Asphaltene-Resin-Paraffin Deposits // Processes. – 2022. – V.10, №7. – Art.no.1262.
2. Рогачев М.К., Хайбуллина К.Ш. Разработка химического состава для удаления асфальтосмолапарафиновых отложений в нефтяных скважинах // Международный научно-исследовательский журнал. – 2016. – №2 (44). – С.99-102.
3. Гусаков В.Н., Катермин А.В., Палагута А.А., Михайлова Л.Р., Еникеев Р.М. Разработка технологии инструментального контроля качества нефтепромысловых химических реагентов в ПАО АНК «Башнефть» // Нефтяное хозяйство. – 2021. – №9. – С.96-99.
4. Волошин А. И., Гусаков В. Н., Фахреева А. В., Докичев В. А. Ингибиторы для предотвращения солеотложений в нефтедобыче // Нефтепромысловое дело. – 2018. – №11. – С.60-72.

References

1. Tanirbergenova S., Ongarbayev Y.B., Tileuberdi Y., Zhambolova A., Kanzharkhan E., Mansurov Z. [Selection of Solvents for the Removal of Asphaltene-Resin-Paraffin Deposits]. Processes, 2022, vol.10, no.7, art.no.1262.
2. Rogachev M. K., Khaibullina K. Sh. *Razrabotka khimicheskogo sostava dlya udaleniya asfal'tosmoloparafino-vykh otlozheniy v neftyanykh skvazhinakh* [Development of a chemical composition for removing asphalt, resin and paraffin deposits in oil wells]. *Mezhdunarodnyy nauchno-issledovatel'skiy zhurnal* [International Scientific Research Journal], 2016, no.2(44), pp.99-102.
3. Gusakov V.N., Katermin A.V., Palaguta A.A., Mikhaylova L.R., Enikeev R.M. *Razrabotka tekhnologii instrumental'nogo kontrolya kachestva neftepromyslovykh khimicheskikh reagentov v PAO ANK «Bashneft»* [Development of technology for instrumental quality control of oilfield chemical reagents at PJSC JSOC Bashneft]. *Neftyanoe hozyaystvo* [Oil Industry], 2021, no.9, pp.96-99.
4. Voloshin A. I., Gusakov V. N., Fahreeva A. V., Dokichev V. A. *Ingibitory dlya predotvrashcheniya soleetlozheniy v nefte-dobyche* [Inhibitors to prevent

5. Khaibullina K.Sh., Korobov G.Yu., Lekomtsev A.V. Development of an asphalt-resin-paraffin deposits inhibitor and substantiation of the technological parameters of its injection into the bottom-hole formation zone // *Periodico Tche Quimica*. – 2020. – V.17, №34. – Pp.769-781.
6. Патент №2238546 РФ. Способ определения эффективности действия ингибитора парафиноотложения в нефти /А. А. Злобин // Б.И. – 2004. – №29.
7. Злобин А. А., Юшков И. Р. К вопросу о механизме действия ингибиторов для защиты от АСПО // *Вестник Пермского университета*. – 2011. – Вып. 3(12). – С.78-83.
8. Ибрагимов Н.Г., Тронов В.П., Гуськова И.А. Теория и практика методов борьбы с органическими отложениями на поздней стадии разработки нефтяных месторождений. – М.: Нефтяное хозяйство, 2010. 238 с.
9. Лялин С. В., Собянин В. Д., Кречетов А. М. Использование твердых ингибиторов асфальтосмолопарафиновых отложений // *Нефтяное хозяйство*. – 2001. – №2. – С.77-78.
10. Шадрин П.Н., Фархутдинова Л.И., Волошин А.И., Ленченкова Л.Е. Методические аспекты обеспечения фазовой стабильности нефтепромысловых флюидов при добыче, транспортировке и подготовке нефти // *Нефтегазовое дело*. – 2015. – №6. – С.218-233.
11. Патент №2698345 РФ. Способ увеличения нефтеотдачи / Троицкий В.М., Рассохин С.Г., Соколов А.Ф., Ваньков В.П., Мизин А.В., Алеманов А.Е., Монахова О.М. // Б.И. – 2019. – №24.
12. Патент №2687717 РФ. Метод оценки влияния химических реагентов на реологические свойства нефти / Гуськова И.А., Гумерова Д.М., Зимин В.Д. // Б.И. – 2019. – №21.
13. Ткачева Т. А., Огурцов Н. Н., Щепин А. С., Журавлева Д. В. Испытания эффективности нейтрализаторов серосодержащих соединений в нефтях. // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. – 2018. – Т.8, №3. – С.86-92.
14. Положение ПАО НК «Роснефть» №П1 01.05 Р-0339 «Применение химических реагентов на объектах добычи углеводородного сырья Компании», версия 2.00. – 2019.
15. Полякова В. В., Шаброва Н. В. Основы теории статистики. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. – 148 с.
16. Сивоконь И. С., Андреев Н. Н. Эффективность промышленно применяемых ингибиторов коррозии в Западно-Сибирском регионе и результаты лабораторного тестирования. *Коррозия // Территория Нефтегаз*. – 2013. – №3(26). – С.14-17.
- scale deposits in oil production]. *Neftepromyslovoye delo* [Oilfield Business], 2018, no.11, pp.60-72.
5. Khaibullina K.Sh., Korobov G.Yu., Lekomtsev A.V. [Development of an asphalt-resin-paraffin deposits inhibitor and substantiation of the technological parameters of its injection into the bottom-hole formation zone]. *Periodico Tche Quimica*, 2020, vol.17, no.34, pp.769-781.
6. Zlobin A. A. *Sposob opredeleniya effektivnosti deystviya ingibitora parafinootlozheniya v nefti* [Method for determining the effectiveness of a paraffin deposition inhibitor in oil]. Patent RF no.2238546, 2004.
7. Zlobin A. A., Yushkov I. R. *K voprosu o mekhanizme deystviya ingibitorov dly zashchity ot ASPO* [On the question of the mechanism of action of inhibitors for protection against ARPD]. *Vestnik Permskogo universiteta* [Bulletin of Perm University], 2011, is.3(12), pp.78-83.
8. Ibragimov N.G., Tronov V.P., Gus'kova I.A. *Teoriya i praktika metodov bor'by s organicheskimi otlozheniyami na pozdneye stadii razrabotki neftyanykh mestorozhdeniy* [Theory and practice of methods for combating organic deposits at the late stage of oil field development]. Moscow, Neftyanoye khozyaystvo Publ., 2010, 238 p.
9. Lyalin S. V., Sobyenin V. D., Krechetov A. M. *Ispol'zovaniye tverdykh ingibitorov asfal'tosmoloparafinovyykh otlozheniy* [The use of solid inhibitors of asphalt, resin and paraffin deposits]. *Neftyanoye khozyaystvo* [Oil industry], 2001, no.2, pp.77-78.
10. Shadrina P.N., Farkhutdinova L.I., Voloshin A.I., Lenchenkova L.E. *Metodicheskie aspekty obespecheniya fazovoy stabil'nosti neftepromyslovyykh fluydov pri dobyche, transportirovke i podgotovke nefti* [Methodological aspects of ensuring the phase stability of oilfield fluids during oil production, transportation and treatment]. *Neftegazovoye delo* [Oil and Gas Business], 2015, no.6, pp.218-233.
11. Troitskiy V.M., Rassokhin S.G., Sokolov A.F., Van'kov V.P., Mizin A.V., Alemanov A.Ye., Monakhova O.M. *Sposob uvelicheniya nefteotdachi* [Method for increasing oil recovery]. Patent RF no.2698345 RF, 2019.
12. Gus'kova I.A., Gumerova D.M., Zimin V.D. *Metod otsenki vliyaniya khimicheskikh reagentov na reologicheskiye svoystva nefti* [Method for assessing the influence of chemical reagents on the rheological properties of oil]. Patent RF no.2687717, 2019.
13. Tkacheva T. A., Ogurtsov N. N., Shchepin A. S., Zhuravleva D. V. *Ispytaniya effektivnosti neytralizatorov sersoderzhashchikh soyedineniy v neftyakh* [Testing the effectiveness of neutralizers of sulfur-containing compounds in oils]. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya* [News of universities. Applied chemistry and biotechnology], 2018, vol.8, no.3, pp.86-92.
14. Polozheniye PAO NK «Rosneft» no.P1 01.05 R-0339 «Primeneniye khimicheskikh reagentov na ob'yektakh dobychi uglevodorodnogo syr'ya Kompanii» [Regulations of PJSC NK «Rosneft» no.P1 01.05 R-0339 «Use of chemical reagents at the Company's hydrocarbon production facilities»]. Version 2.00, 2019.
15. Polyakova V. V., Shabrova N. V. *Osnovy teorii statistiki* [Fundamentals of the theory of statistics]. Ekaterinburg, Ural State University Publ., 2015, 148 p.
16. Sivokon' I. S., Andreyev N. N. *Effektivnost' promyshlenno primenyayemykh ingibitorov korrozii v Zapadno-Sibirskom regione i rezul'taty laboratornogo testirovaniya. Korroziya* [Efficiency of industrially used corrosion inhibitors in the West Siberian region and laboratory testing results. Corrosion]. *Territoriya Neftegaz* [Neftegaz Territory], 2013, no.3 (26), pp.14-17.

А. Р. Бикташева (ст. преп.) ^а, А. К. Мазитова (д.х.н., проф., зав.каф.) ^б, А. С. Салов (к.т.н., доц.) ^а,
Е. А. Удалова (д.т.н., проф.) ^в, А. А. Габитов (асп.) ^а, М. И. Шаймарданов (магистрант) ^г

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ОБЪЕКТОВ ИНФРАСТРУКТУРЫ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И НЕФТЕХИМИИ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
^а кафедра «Автомобильные дороги, мосты и транспортные сооружения»,
^б кафедра «Прикладные и естественно-научные дисциплины»
^в кафедра «Физическая и органическая химия»
^г кафедра «Технология нефти и газа»
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: mokko_93@mail.ru

A. R. Biktasheva, A. K. Mazitova, A. S. Salov, E. A. Udalova, A. A. Gabitov, M. I. Shaimardanov

EFFECTIVE OF USING CORROSION INHIBITORS TO INCREASE THE DURABILITY OF OIL REFINING AND PETROCHEMICAL INFRASTRUCTURE FACILITIES

Ufa State Petroleum Technological University
64, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: mokko_93@mail.ru

Получены ингибирующие композиции на основе несимметричных аминотриазинов из доступного нефтехимического сырья. Предложенные составы были испытаны электрохимическим и гравиметрическим методами. Защитная способность полученных соединений и результаты их испытаний показали, что композиции, содержащие несимметричные аминотриазины, перспективны в качестве ингибиторов коррозии на объектах нефтехимической и нефтегазовой промышленности.

Ключевые слова: ингибиторы коррозии; коррозия металла; прогнозирование долговечности; строительные конструкции.

Износ существующих производственных зданий и технических сооружений является одним из негативных факторов, непосредственно влияющих на безопасность эксплуатации оборудования технических установок. В настоящее время значительная часть всего технического комплекса действующих нефтехимических производств в Российской Федерации (построенных в 1960–1970 гг.) уже нуждается в реконструкции ¹.

В 1960–1970-е гг. в результате индустриализации и интенсивного строительства широко внедрялись методы очистки сточных вод, что оказало существенное влияние на состояние и качество

Inhibitors compositions based on unsymmetrical aminotriazines were obtained from available petrochemical raw materials. The proposed compositions were tested by electrochemical and gravimetric methods. The protective ability of the resulting compounds and the results of their tests showed that compositions containing unsymmetrical aminotriazines are promising as corrosion inhibitors in the petrochemical and oil and gas industries.

Key words: corrosion inhibitors; corrosion of metal; durability prediction; building construction

строительных конструкций очистных сооружений. Применение в этих условиях сборных железобетонных конструкций позволило ускорить ввод сооружений в эксплуатацию и решить проблемы очистки сточных вод в соответствии с их стандартами, но, к сожалению, это привело к значительному снижению долговечности сооружений ². Многие ранее построенные очистные сооружения уже непригодны для дальнейшей эксплуатации, поскольку конструкция здания значительно деградировала.

Наиболее серьезное воздействие на работу систем очистки сточных вод оказывают техногенные происшествия на канализационных насосных станциях, приводящие к аварийным ситуациям ³.

Дата поступления 20.08.23

Коррозия металла является одной из важных причин снижения производительности и снижения долговечности технологических конструкций и оборудования⁵.

Причиной коррозии является окислительно-восстановительный процесс, который начинается на поверхности металлов при их химическом или электрохимическом взаимодействии с окружающей средой и приводит к разрушению металлических деталей и конструкций. Наиболее уязвимы с этой точки зрения материалы, состоящие из железа и алюминия и их сплавов.

Чаще всего металлические конструкции контактируют с жидкими средами, содержащими в своем составе различные электролиты, поэтому электрохимическая коррозия является основной причиной разрушения металлов. Для наиболее реальной оценки технического состояния конструкций, подвергшихся коррозии, в первую очередь необходимо определить вид коррозионного разрушения⁶. Это позволит установить связь между коррозионными повреждениями и несущей способностью деталей конструкций и обосновать мероприятия для их усиления и защиты^{7,8}.

Обычно повреждение зданий и сооружений вызывается не одним фактором⁹, а их общим воздействием, при этом заметное влияние одного фактора может привести к усилению воздействия других факторов.

В связи с вышеизложенным, системный анализ факторов, групп и видов коррозии, их воздействия на физико-химические свойства применяемых в конструкциях материалов является актуальной задачей.

Целью настоящей работы стал анализ объектов нефтехимической, нефтегазовой промышленности для выявления типичных дефектов и структурных повреждений в зависимости от степени агрессивности окружающей среды и прогнозирования эффективности использования ингибиторов коррозии для повышения срока службы строительных конструкций.

В качестве объектов исследования представлены очистные сооружения в г. Нефтекамск, очистные сооружения ООО «Газпром нефтехим Салават», сооружения ОАО «Уфахимпром» и очистные сооружения с. Краснохолмский МР Калтасинский район РБ. В результате обследования этих объектов сформирована классификация типичных дефектов (в табл. 1).

Основными мероприятиями, рекомендуемыми для ремонта поврежденных конструкций, являются: торкретирование, антикоррозионное покрытие, восстановление защитного слоя бетона, проникающая гидроизоляция.

На основе анализа физического износа в зависимости от срока службы и условий эксплуатации разработаны ингибиторы коррозии для восстановления металлоконструкций нефтехимических предприятий.

Основой предлагаемых нами ингибиторов коррозии являются производные триазина, получаемые из доступного нефтехимического сырья.

Синтез 4-аминотриазинона-5 **3** был осуществлен в три этапа. На первом этапе был получен этиловый эфир гидразиноксусной кислоты по методике, блок-схема которой представлена на рис. 1.

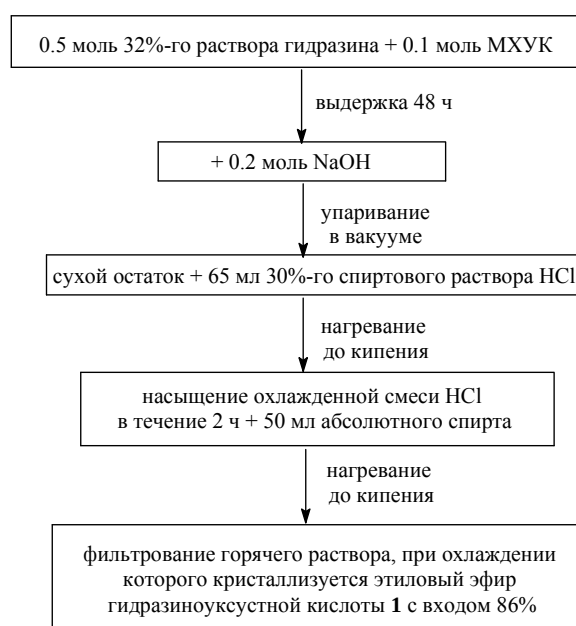


Рис. 1. Блок-схема получения соединения 1

На втором этапе был синтезирован гидразид гидразиноксусной кислоты **2** по реакции гидразингидрата с этиловым эфиром гидразиноксусной кислоты¹⁰.

Для определения условий гидролиза этилового эфира гидразиноксусной кислоты, при которых выход продукта **2** достигает максимально возможных значений, была проведена серия экспериментов методом «точка-точка» с целью исследования влияния различных факторов на выход гидразида гидразиноксусной кислоты. Так, было установлено, что оптимальным является молярное соотношение реагентов **1** и **2**, равное 1:2. Что касается выбора растворителя (этанол, метанол, водный этанол, диизопропиловый эфир, диметилформамид (ДМФА)), максимальный выход соединения **2** (83%) был достигнут при применении в качестве растворителя ДМФА¹¹. Следует отметить, что изучение зависимости выхода гидразида гидразиноксусной кислоты от температуры показало, что благоприятной является температура 20–25 °С.

**Характерные дефекты железобетонных
и металлических конструкций сооружений предприятий нефтехимпереработки**

Тип сооружения и конструкции	Причины дефектов	Вид воздействия
Железобетон (отстойники, песколовки, шламонакопители, кислые лотки, азотенки, резервуары)	- разрушение основания - обрыв арматуры в трещинах - коррозия закладных элементов - разрушение отмостки - разрушение бетона - отслоение защитного слоя бетона - сквозная фильтрация воды в трещинах дна, стен и покрытия. - трещины под воздействием механических нагрузок, температурно-влажностных деформаций - ускоренное разрушение в условиях знакопеременных температур	- утечка из резервуара воды в грунт - сквозная фильтрация воды в трещинах дна, стен и покрытия - взаимодействие хлора с щелочными компонентами цементного камня (гидроксидом, гидросиликатами и гидроалюминатами кальция) - карбонизация бетона углекислым газом воздуха - солнечная радиация, увлажнение, высушивание - циклическое замораживание и оттаивание - микробиологическая коррозия - карбонизация бетона - ускоренная карбонизация бетона - биологическое поражение - поражение вредителями - взаимодействие растворенной в воде углекислоты с гидроксидом кальция из состава цементного камня с образованием растворимого бикарбоната кальция - взаимодействие хлора с щелочными компонентами цементного камня (гидроксидом, гидросиликатами и гидроалюминатами кальция) - карбонизация бетона углекислым газом воздуха
Металл (песколовки, шламонакопители, кислые лотки)	- снижение несущей способности - коррозия металла - уменьшение площади рабочего сечения	- динамические воздействия - нарушение тепло-влажностного режима

Третьим этапом стала циклизация гидразида гидразиноксусной кислоты в целевой триазин **3** по известной методике ¹² схема реакции представлена на рис. 2.

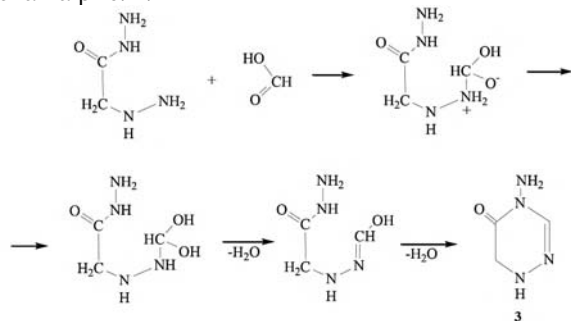


Рис. 2. Образование 4-аминотриазиндиона-5 реакцией циклизации гидразида гидразиноксусной кислоты: молярное соотношение гидразид гидразиноксусной кислоты : муравьиная кислота равно 1:2,5; 3 ч; 105 °С

Наличие химически активной аминогруппы в триазилах позволяет вовлекать их в реакции ацилирования с получением ацилпроизводных и в реакции с альдегидами с получением соответствующих азометинов. Химические превращения аминопроизводных несимметричных триазинов могут расширить диапазон структурных вариаций соединений этого ряда. Используя эту возможность, конденсацией триазина **3** с хлористым бензоилом и уксусным ангидридом нами были получены N-замещенные аминотриазины по общей схеме, представленной на рис. 3.

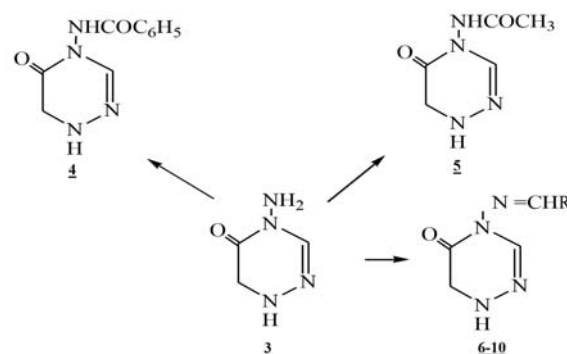


Рис. 3. Химические превращения несимметричных 4-аминотриазинонов-5: R = C₆H₅; CH₃; CH₃CH₂; CH₃(CH₂)₄; CH₃(CH₂)₆

Целевые триазины представляют собой кристаллические вещества желтого и оранжевого цвета, растворимы в ДМФА и в ДМСО (табл. 2).

Полученные производные триазинов были испытаны в качестве ингибиторов коррозии по программе ¹³, включающей два метода.

1. Электрохимический метод – по плотности коррозионного оттока, которая определяется путем экстраполяции тафелевской зоны со значением потенциала коррозии на поляризационной кривой. Испытания проводили на потенциостате типа ПИ-50-1 в электрохимической ячейке с исследуемым электродом из стали Ст20 и хлорсеребряным электродом сравнения, снабженным

Таблица 2

Физико-химические характеристики производных несимметричных 4-аминотриазинонов-5

№	Соед-е	$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$	УФ-спектр, нм	Масс-спектр, m/e
4	NHCOC_6H_5	225-226	228, 260	203, 120, 112, 91, 83
5	NHCOCCH_3	216-217	230, 262	112, 83, 58, 29
6	$\text{N=CHC}_6\text{H}_5$	230-232	236, 290	187, 158, 118, 69
7	N=CHCH_3	196-198	240, 280	139, 111, 78, 50

Таблица 3

Состав исследуемых смесей, подготовленных для испытаний

Продукт	Состав, г			Температура смешения, $^\circ\text{C}$
	Активная форма, смесь (№ соединения)	Неонол (марка)	Растворитель (кубовые остатки бутиловых спиртов)	
1	5 (соединение 2)	2.5 (АФ-9-9)	42.5	30-40
2	10 (соединение 2)	2 (АФ-9-10)	42.5	40-45
3	6 (соединение 2)	2.5 (АФ-9-10)	45	40-45
4	5 (соединение 3)	2.5 (АФ-9-9)	42.5	30-40
5	10 (соединение 3)	2 (АФ-9-10)	42.5	40-45
6	6 (соединение 3)	2.5 (АФ-9-10)	45	40-45
7	5 (соединение 4)	2.5 (АФ-9-9)	42.5	30-40
8	10 (соединение 3)	2 (АФ-9-10)	42.5	40-45
9	6 (соединение 3)	2.5 (АФ-9-10)	45	40-45

Таблица 4

Защитные свойства производных несимметричных 4-аминотриазинонов-5 по отношению к Ст20

№ соед.	Защитный эффект, %			
	Электрохимический метод		Гравиметрический метод	
3	Модельная среда	Кислая среда	Модельная среда	Реальная пластовая среда
4	90.5	86.4	91.0	92.0
5	93.3	92.5	93.4	95.5

платиновым вспомогательным электродом при концентрации соединений 100 мг/л в модельной и кислой (рН=3) среде ^{14, 15}.

Защитное действие соединений оценивали путем сравнения плотностей, измеренных в неингибированной и ингибированной средах.

2. Гравиметрический метод – определение потери массы металлических образцов за время их пребывания в испытываемой среде. Испытания проводили в аппарате с мешалкой со скоростью течения испытываемой среды 1.0 м/с на образцах из стали марки Ст20 ¹⁶.

Степень защиты от коррозии (%) определяли по формуле:

$$Z = (V_{k0} - V_{ki}) \cdot 100 / V_{k0}$$

где V_{k0} – скорость коррозии образцов в неингибированной среде, $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$;

V_{ki} – скорость коррозии образцов в ингибированной среде, $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$.

При обработке результатов измерений использовали Q -критерий, при этом стандартная ошибка при числе параллельных измерений $n=6$ и коэффициенте Стьюдента $t = 2.57$ составляла 5–10 %.

Состав модельных и реальных смесей для испытаний приведен в табл. 3. Результаты испытаний производных триазинов представлены в табл. 4.

Полученные предварительные данные свидетельствуют о том, что в целом испытанные соединения обладают защитной способностью от 89.0 до 95.5 %. Синтезированные соединения рекомендованы к дальнейшим испытаниям в эксплуатационных условиях.

В табл. 5 представлены результаты испытаний продуктов – ингибиторов коррозии на защитную активность.

Таблица 5

Испытания ингибиторов коррозии на защитную активность (конц-я HCl 23%, дозировка ингибитора 50 мг/л)

№ опыта	Продукт	Степень защиты, %
1	продукт 1	95.4
2	продукт 2	92.4
3	продукт 3	94.0
4	продукт 4	97.1
5	продукт 5	98.2
6	продукт 6	97.5
7	продукт 7	93.1
8	продукт 8	96.0
9	продукт 9	94.1

Таким образом, композиции, содержащие несимметричные аминотриазины, перспективны в качестве ингибиторов коррозии на объектах нефтехимической и нефтегазовой промышленности.

Литература

1. Мастобаев Б.Н., Муталлапов Н.Г., Прохоров А.Д., Коробков Г.Е., Дмитриева Т.В. Развитие системы нефтепродуктообеспечения России. – СПб.: Недра, 2006. – 320 с.
2. Zentsov V.N., Sabitova A.A., Sayfullin R.R., Raizer Yu.S., Nazarov V.N. Enhancement of industrial wastewater treatment process using new generation filters // *Journal of Mechanical Engineering Research and Developments*. 2018. Т. 41. № 2. С. 18-21.
3. Бикташева А.Р., Мухамедзянов Р.Р., Салов А.С., Удалова Е.А., Габитов А.И. Развитие методов усиления и восстановления объектов инфраструктуры нефтепереработки и нефтехимии // *История и педагогика естествознания*. – 2023. – №1. – С.30-33.
4. Bedov A., Gabitov A., Gaysin A., Salov A. Engineering solutions for heart efficient exterior walls in climatic condition of the Republic of Bashkortostan // *E3S Web of Conferences*. – 2019. – V.97. – Art. no.02039.
5. Родин М.В., Афанасьев В.Ю. Методы защиты металлических конструкций от коррозии // *Аллея науки*. – 2018. – Т.3, №6 (22). – С.341-344.
6. Gabitov A.I., Udalova E.A., Salov A.S., Chernova A.R. Outlook in making criteria for assessing progressive collapse of buildings and facilities // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. International Science and Technology Conference «FarEastCon 2019»*. – 2020. – P.022085.
7. Троцкий В.А. и др. Развитие ультразвукового контроля в нефтегазовой отрасли // *Техническая диагностика и неразрушающий контроль*. – 2006. – №1. – С.38-42.
8. Казарновский В. С. и др. Техническая эксплуатация зданий и сооружений железнодорожного транспорта. – М.: Маршрут, 2006. – 267 с.
9. Gabitov A.I., Gaisin A.M., Udalova E.A., Salov A.S., Yamilova V.V. Energy efficient technologies for the construction and buildings reconstruction // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. International Science and Technology Conference «FarEastCon 2019»*. – 2020. – P.022086.
10. Мазитова А.К., Сухарева И.А., Аминова Г.Ф., Галиева Д.Р. Исследование методов синтеза 1,2,4-аминотриазин // *Баш. хим. ж.* – 2007. – Т.14, №2. – С.25-29.
11. Faizullina S.R., Sadykova D.R., Klyavlin M.S., Rysaev D.U., Mazitova A.K. Synthesis of compounds of the 1,2,4-aminotriazines series // *Сетевое издание «Нефтегазовое дело»*. – 2013. – №6. – С.552-562.
12. Рахманкулов Д.Л., Бугай Д.Е., Габитов А.И., Гоник А.А., Ахияров Р.Ж., Калимуллин А.А. Ингибиторы коррозии. Т.4. Теория и практика противокоррозионной защиты нефтепромышленного оборудования и трубопроводов. – М.: Интер, 2007. – 300 с.
13. ГОСТ Р 9.905-2007 Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. – М.: Стандартинформ, 2020. – 20 с.
14. Солоп Г.Р., Шавшукова С.Ю., Бугай Д.Е., Злотский С.С., Габитов А.И. Разработка органических ингибиторов коррозии оборудования нефтяных производств // *Вестник Академии наук Республики Башкортостан*. – 2015. – Т.20, №4 (80). – С.74-82.
15. Бугай Д.Е., Габитов А.И., Махашвили Ю.А. Защита нефтегазового и нефтехимического оборудования от сероводородной коррозии органическими инги-

References

1. Mastobaev B.N., Mutallapov N.G., Prokhorov A.D., Korobkov G.E., Dmitrieva T.V. *Razvitiye sistemy nefteproduktoobespecheniya Rossii* [Development of the oil product supply system for Russia]. St. Petersburg, Nedra Publ., 2006, 320 p.
2. Zentsov V.N., Sabitova A.A., Sayfullin R.R., Raizer Yu.S., Nazarov V.N. [Enhancement of industrial wastewater treatment process using new generation filters]. *Journal of Mechanical Engineering Research and Developments*, 2018, vol.41, no.2, pp.18-21.
3. Biktasheva A.R., Mukhamedzyanov R.R., Salov A.S., Udalova E.A., Gabitov A.I. *Razvitiye metodov usileniya i vosstanovleniya obyekтов infrastruktury neftepererabotki i neftekhimii* [Development of methods for strengthening and restoring oil refining and petrochemical infrastructure facilities]. *Istoriya i pedagogika yestestvoznaniya* [History and pedagogy of natural science], 2023, no.1, pp.30-33.
4. Bedov A., Gabitov A., Gaysin A., Salov A. [Engineering solutions for heart efficient exterior walls in climatic condition of the Republic of Bashkortostan]. *E3S Web of Conferences*, 2019, vol.97, art. no.02039.
5. Rodin M.V., Afanasyev V.Yu. *Metody zashchity metallicheskih konstruksiy ot korrozii* [Methods for protecting metal structures from corrosion]. *Alleya nauki* [Alley of Science], 2018, vol.3, no.6(22), pp.341-344.
6. Gabitov A.I., Udalova E.A., Salov A.S., Chernova A.R. [Outlook in making criteria for assessing progressive collapse of buildings and facilities]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. International Science and Technology Conference «FarEastCon 2019»*, 2020, p.022085.
7. Trotsky V.A. and oth. *Razvitiye ul'trazvukovogo kontrolya v neftegazovoy otrasli* [Development of ultrasonic testing in the oil and gas industry]. *Tekhnicheskaya diagnostika i nerazrushayushchiy kontrol* [Technical diagnostics and non-destructive testing], 2006, no.1, pp.38-42.
8. Kazarnovsky V.S. et al. *Tekhnicheskaya ekspluatatsiya zdaniy i sooruzheniy zheleznodorozhnogo transporta* [Technical operation of buildings and structures of railway transport]. Moscow, Marshrut Publ., 2006, 267 p.
9. Gabitov A.I., Gaisin A.M., Udalova E.A., Salov A.S., Yamilova V.V. [Energy efficient technologies for the construction and buildings reconstruction]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. International Science and Technology Conference «FarEastCon 2019»*, 2020, p.022086.
10. Mazitova A.K., Sukhareva I.A., Aminova G.F., Galieva D.R. *Issledovaniye metodov sinteza 1,2,4-aminotriazinov* [Study of methods for the synthesis of 1,2,4-aminotriazines]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2007, vol.14, no.2, pp.25-29.
11. Faizullina S.R., Sadykova D.R., Klyavlin M.S., Rysaev D.U., Mazitova A.K. [Synthesis of compounds of the 1,2,4-aminotriazines series]. *Oil and gas business*, 2013, no.6, pp.552-562.
12. Rakhmankulov D.L., Bugai D.E., Gabitov A.I., Gonik A.A., Akhiyarov R.Zh., Kalimullin A.A. *Ingibitory korrozii. T.4. Teoriya i praktika protivokorroziionnoy zashchity neftepromyslovogo oborudovaniya i truboprovodov* [Corrosion inhibitors. V.4. Theory and practice of anti-corrosion protection of oilfield equipment and pipelines]. Moscow, Inter Publ., 2007, 300 p.

- биторами // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ.– 1991.– №9-10.– С. 3.
16. Рахманкулов Д.Л., Бугай Д.Е., Габитов А.И., Голубев М.В., Лаптев А.Б., Калимуллин А.А. Ингибиторы коррозии. Т. 1 Основы теории и практики применения.– Уфа: Изд-во «Реактив», 1997.– 296 с.
 13. GOST R 9.905-2007 *Yedinaya sistema zashchity ot korrozii i stareniya. Metody korroziionnykh ispytaniy* [State Standat GOST R 9.905-2007 Unified system of protection against corrosion and aging. Methods of corrosion tests]. Moscow, Standartinform Publ., 2020, 20 с.
 14. Solop G.R., Shavshukova S.Yu., Bugai D.E., Zlotsky S.S., Gabitov A.I. *Razrabotka organicheskikh ingibitorov korrozii oborudovaniya neftyanykh proizvodstv* [Development of organic corrosion inhibitors for oil production equipment]. *Vestnik Akademii nauk Respubliki Bashkortostan* [Bulletin of the Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan], 2015, vol.20, no.4(80), pp.74-82.
 15. Bugai D.E., Gabitov A.I., Makhoshvili Yu.A. *Zashchita neftegazovogo i neftekhimicheskogo oborudovaniya ot serovodorodnoy korrozii organicheskimi ingibitorami* [Protection of oil and gas and petrochemical equipment from hydrogen sulfide corrosion with organic inhibitors]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Neft' i gaz* [News of higher educational institutions. Oil and gas], 1991, no.9-10, p.3.
 16. Rakhmankulov D.L., Bugai D.E., Gabitov A.I., Golubev M.V., Laptev A.B., Kalimullin A.A. *Ingibitory korrozii. T.1. Osnovy teorii i praktiki primeneniya* [Corrosion inhibitors. V.1. Fundamentals of theory and practice of application]. Ufa, Reaktiv Publ., 1997, 296 p.

Н. Р. Бабаев (к.х.н., докторант), О. А. Садыгов (д.х.н., гл.н.с.),
Х. М. Алимарданов (д.х.н., проф., зав.лаб.)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БАКТЕРИЦИДНЫХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ТИОПРОИЗВОДНЫХ АМИНОТРИЦИКЛОДЕКАНОЛОВ В МОТОРНЫХ МАСЛАХ

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования Азербайджанской Республики,
лаборатория алициклических соединений
Республика Азербайджан, AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: nijat79@mail.ru

N. R. Babaev, O. A. Sadigov, Kh. M. Alimardanov

SYNTHESIS AND STUDY OF BACTERICIDAL PROPERTIES OF SOME THIOPRICTICYCLODECANOLS THIODERIVATIVES IN MOTOR OILS

Y. H. Mamedaliyev's Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education
30, Prospekt Khodzhalı Str., AZ1025, Baku, Republic of Azerbaijan; e-mail: nijat79@mail.ru

Синтезированы N-замещенные аминоспирты с трициклическими мостиковыми фрагментами и их алкилтиосодержащие производные путем окислительной функционализации дициклопентена смесью $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HBr}$ (8–10 %-ный водный раствор) и аминолитиза образующихся гидроксидбромидов морфолином или пиперидином. Установлено, что направление превращения бромгидринов и выход аминоспиртов – смеси изомеров 2(6)-морфолинил- или пиперидинил-октагидро-1H-4,7-метаноинден-3(5)-олов в основном зависит от изменения температуры реакции, значения pH среды и полярности используемых растворителей. С повышением температуры в диапазоне 20–60 °C выходы аминоспиртов увеличиваются. Аминолитиз в присутствии неполярных или слабополярных растворителей практически не протекает, напротив, сильнополярные растворители ($\text{C}_1\text{--C}_3$ спирты) способствуют ускорению реакции. Высокая селективность реакции по аминоспиртам достигается в интервале значения pH 8.2–10.2. С увеличением pH среды выше 10.5 наблюдается повышение скорости дегидробромирования бромтрициклодеканола с образованием соответствующего оксирана. Взаимодействием синтезированных аминоспиртов с пентан-1-тиолом в присутствии безводного хлорида цинка в петролейном эфире получены аминотиоалкилпроизводные трицикло[5.2.1.02,6]децена (гексагидро-1H-4,7-метаноиндена). Строение аминоспиртов и алкилтиоаминов с трициклическими фрагментами подтверждены методами ГЖХ, ИК-, ЯМР ^1H и ^{13}C , хроматомасс-

N-substituted amino alcohols with tricyclic bridged fragments and their alkylthio-containing derivatives were synthesized by oxidative functionalization of dicyclopentene with a mixture of $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HBr}$ (8–10 % aqueous solution) and aminolysis of the resulting hydroxybromides with morpholine or piperidine. It has been established that the direction of transformation of bromohydrins and the yield of amino alcohols – a mixture of isomers of 2(6)-morpholinyl- or piperidinyl-octahydro-1H-4,7-methanoinden-3(5)-ols mainly depends on changes in the reaction temperature, the pH value of the medium and the polarity of the used solvents. With increasing temperature in the range of 20–60 °C, the yields of amino alcohols increase. Aminolysis in the presence of non-polar or weakly polar solvents practically does not occur; on the contrary, highly polar solvents ($\text{C}_1\text{--C}_3$ alcohols) help accelerate the reaction. High selectivity of the reaction for amino alcohols is achieved in the pH range of 8.2–10.2. As the pH of the medium increases above 10.5, an increase in the rate of dehydrobromination of bromotricyclodecanol is observed with the formation of the corresponding oxirane. By reacting the synthesized amino alcohols with pentane-1-thiol in the presence of anhydrous zinc chloride in petroleum ether, aminothioalkyl derivatives of tricyclo[5.2.1.02,6]decene (hexahydro-1H-4,7-methanoindene) were obtained. The structure of amino alcohols and alkylthioamines with tricyclic fragments was confirmed by methods GLC, IR, ^1H and ^{13}C NMR, gas chromatography-mass spectroscopy.

Дата поступления 16.06.23

спектроскопии. Некоторые из синтезированных соединений – 2(6)-морфолинил- и 2(6)-пиперидинил-октагидро-1Н-4,7-метаноинден-3(5)-ола и их пентилтиопроизводные были протестированы в качестве антимикробных присадок к моторному маслу М-10 и эмульсионной смазочно-охлаждающей жидкости Азерол-5 и показана высокая эффективность этих соединений в качестве антимикробных присадок.

Ключевые слова: антимикробные свойства; бромистоводородная кислота; дициклопентен; морфолин; морфолинилтрициклодеканол; пентан-1-тиол; пероксид водорода; пиперидин; пиперидинилтрициклодеканол; смазочные масла.

Функционализация макро- и полициклических непредельных углеводородов представляет собой одно из важнейших направлений современного нефтехимического синтеза ^{1,2}. В частности, N-, O-, S-содержащие функциональные производные мостиковых циклических углеводородов обладают уникальными свойствами и применяются в качестве синтонов для конструирования синтетических аналогов сложных природных и биологически активных веществ, в том числе, лекарственных препаратов ^{3–5}, парфюмерно-косметических изделий ⁶. N-замещенные производные циклических аминоспиртов и аминотиолов применяются в качестве различных присадок, улучшающих эксплуатационные свойства смазочных масел и смазочно-охлаждающих жидкостей ^{7–9}. В зависимости от состава и структуры эти соединения улучшают противоизносные, противокоррозионные, антиокислительные и прочие полезные свойства смазочных масел ^{10,11}. Однако вышеуказанные соединения в настоящее время в промышленном масштабе не производятся.

Известные методы их синтеза трансформацией эпоксидов, полученных из циклоолефинов, характеризуются низкими выходами целевых продуктов и большим расходом вспомогательных материалов.

В связи с этим поиск и разработка эффективных решений получения полифункциональных производных циклических мостиковых углеводородов, содержащих amino-, гидроксид-, алкилтиогрупп, является актуальной задачей.

Настоящая работа посвящена получению aminoалкилтиолов с циклическими мостиковыми фрагментами через стадии окислительного гидро-

Some of the synthesized compounds – 2(6)-morpholinyl- and 2(6)-piperidinyl-octahydro-1H-4,7-methanoinden-3(5)-ol and their pentylthio derivatives were tested as antimicrobial additives for motor oil M-10 and emulsion cutting fluid Azerol-5 and the high efficiency of these compounds as antimicrobial additives has been shown.

Key words: antimicrobial properties; dicyclopentene; hydrobromic acid; hydrogen peroxide; lubricating oils; morpholine; morpholinyltricyclodecanol; pentane-1-thiol; piperidine; piperidinyltricyclodecanol.

ксибромирования трицикло [5.2.1.0^{2,6}] децена (гексагидрометаноиндена).

Ранее нами были рассмотрены результаты синтеза аминоспиртов с C₆–C₁₂ моно-, ди- и трициклическими фрагментами и их антимикробные свойства в смазочных маслах ^{9, 12–14}.

В продолжение исследований в этом направлении нами разработаны условия получения алкилзамещенных аминотиолов – производных полициклических мостиковых углеводородов.

В качестве исходного сырья был использован дициклопентен, продукт частичного гидрирования димера циклопентадиена (ТУ 38.1021173-88) по ранее разработанной схеме ¹⁵.

Согласно данным ГЖХ, ИК-, ЯМР ¹H спектроскопии, полученный циклоолефин состоит из практически неразделяемой смеси изомеров – экзо- и эндо-3а,4,5,6,7,7а- (1) и экзо- и эндо-2,3,3а,4,7,7а-гексагидро-1Н-4,7-метаноинденов (2).

Ранее нами был осуществлен синтез аминоспиртов мостиковой структуры, в частности, N-замещенных аминобикарбо [2.2.1] гептанолов, через стадии эпоксидирования и дигидроксилирования соответствующих циклоолефинов с последующим аминоллизом образующей смеси ⁹. Максимальные выходы кислородсодержащих производных (70–72.8 %) достигаются при температуре 60–70 °С и продолжительности опыта 6–7 ч. Однако при эпоксидировании изомеров гексагидрометаноиндена наряду с эпокси- и дигидроксипроизводными образуются также значительное количество продукта оксиолигомеризации ^{16,17}.

Более высокая селективность по аминоспиртам с трициклическими мостиковыми структурами достигается через промежуточные стадии

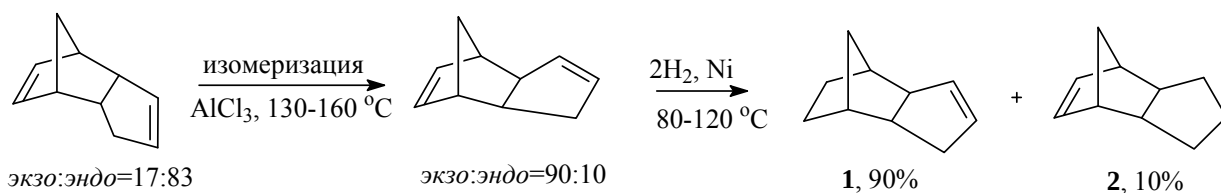


Схема 1

окислительного гидроксигалогенирования соответствующих циклоолефинов. Так, нами установлено, что смесь изомеров (**1** и **2**) в мягких условиях (температура 30–50 °С, продолжительность 6–7 ч) легко вступает в реакцию присоединения с электрофильными интермедиатами, образующимися *in situ* из смеси H₂O₂ и 8–10 %-ных водных растворов HX (X= Br, Cl,) по схеме 2.

При взаимодействии синтезированных 2(6)-галогеноктагидро-1Н-4,7-метаноинден-3(5)-олов с морфолином или пиперидином в присутствии спиртового раствора КОН были получены соответствующие N-замещенные аминоспирты по схеме 3.

Направление превращения галогенгидринов (**3, 4**) и выходы 2(6)-морфолинил- или 2(6)-пиперидинилоктагидро-1Н-4,7-метаноинден-3(5)-олов (**5–8**) существенно зависят от изменения pH среды и полярности используемых растворителей.

Установлено, что повышение температуры в интервале 20–60 °С способствует увеличению выхода аминоспиртов, а также сокращению продолжительности реакции от 9 до 3.5–4.5 ч. Изменение

значения pH и полярности растворителя существенно влияет не только на выход аминоспиртов, но и на возможность протекания самой реакции. Так, например, реакция между бром- или хлоргидрином и аминами в присутствии неполярных или слабополярных растворителей практически не протекает, в то время как сильнополярные растворители (вода, CH₃OH, C₂H₅OH, CH₃–CH(OH)–CH₃) способствуют ускорению реакции. При увеличении pH среды от 8.2 до 10.2 реакция эффективно протекает в диапазоне температуры 40–60 °С. С увеличением pH среды выше 10.5 наблюдается также увеличение скорости дегидробром(хлор)ирования исходных бром(хлор)гидринов в соответствующий оксидан.

На основе синтезированных аминоспиртов взаимодействием их с пентан-1-тиолом в растворе петролейного эфира в присутствии безводного ZnCl₂ получены N, S-содержащие производные 3а,4,5,6,7,7а-гексагидро- и 2,3,3а,4,7,7а-гексагидро-1Н-4,7-метаноинденов по схеме 4.

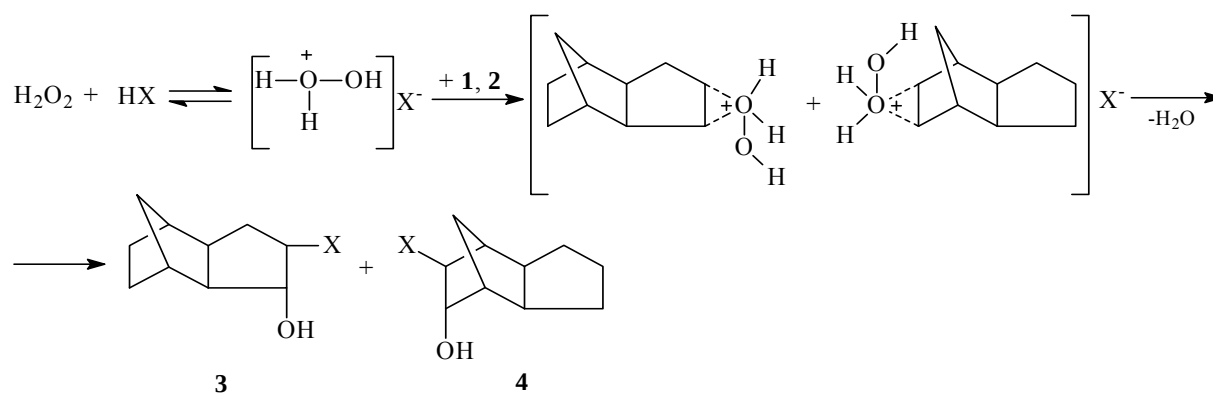


Схема 2

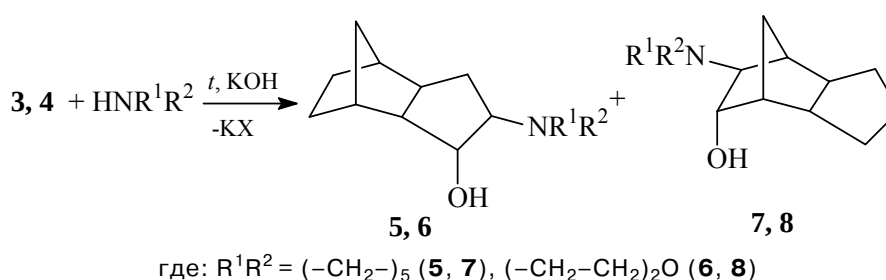


Схема 3

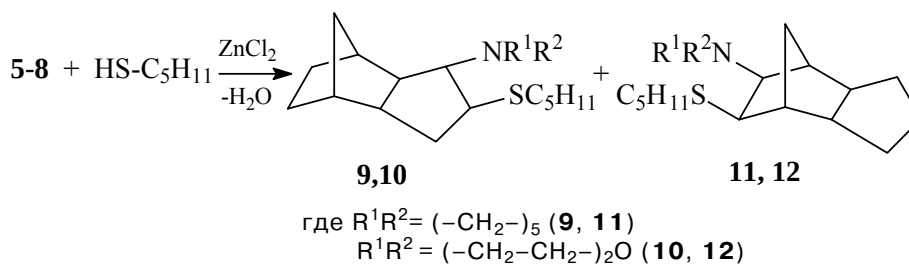


Схема 4

Синтезированные аминокспирты (5–8) и амиотиосоединения (9–12) были протестированы в качестве антимикробных присадок к моторному маслу М-10 и эмульсионной смазочно-охлаждающей жидкости Азерол-5.

Полученные результаты тестирования показывают, что некоторые представители этого класса соединений в количестве 0.25–1.0 % проявляют активные защитные свойства (табл. 1).

Синтезированные соединения (5–12) проявили большую активность в составе смазочно-охлаждающих жидкостей, чем в составе смазочных масел, что, возможно, связано с более высокой их растворимостью.

Экспериментальная часть

В работе использовали пиперидин, морфолин и пентан-1-тиол фирмы «Alfa Aesar» (A. Johnson Maltby Co.), дициклопентадиен (РФ, г. Ангарск, ТУ 38.1021173-88). Чистота димера по данным ГЖХ-анализа – 97.0–99.0 %. ИК-спектры сняты на Фурье спектрометре Alpha в диапазоне 400–4000 см⁻¹ в таблетках КВг. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировались на спектрометре Bruker BioSpin AG при рабочей частоте 300.18 МГц в растворе дейтерированного хлороформа. Хромато-масс-спектры исходного циклоолефина снимали на приборе GC79SOA-MSD 5975C фирмы Agilent Technologies.

Частичное гидрирование дициклопентадиена в соответствующий моноолефин (смесь изомеров экзо, эндо-гексагидрометаноиндена) проводили в проточной системе над стационарным слоем никеля на кизельгуре при 80–120 °С, $v=0,5$ ч⁻¹ и мольном соотношении диен : H₂ = 1:2. Синтез со-

ответствующих бром- или хлоргидрина и аминокспиртов осуществлены по ранее разработанной нами методике¹⁴.

Общая методика получения аминоалкилтрициклодеканов

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, помещали 5.2 г (0.05 моль) пентан-1-тиола, 50 мл петroleйного эфира и 1.0–1.2 г безводного ZnCl₂. К смеси при перемешивании и температуре 45–50 °С добавили 6.0 г (0.025 моль) смеси изомеров 2(6)-морфолинил- или 2(6)-пиперидинилоктагидро-1Н-4,7-метаноинден-3(5)-ола в растворе изопропилового спирта.

Реакционную массу перемешивали 1.5–2 ч при 60–70 °С. Продукт реакции выделяли в виде вязкой массы, которая после отделения от растворителя высушивалась и анализировалась. Строение синтезированных соединений подтверждено ИК-, ЯМР ¹H и ¹³C и спектроскопическими методами.

Антимикробные свойства соединений исследовались в составе смазочного масла М-10 и эмульсионной СОЖ Азерол-5 в количествах 0.25–1.0 %. В качестве тест-культуры были использованы грибные (*Aspergillus niger*, *Candida tropicalis*, *Cladosporium resinal*, *Penicillium chrosegenum*) и бактериальные (*Mycobacterium lacticolium*, *Pseudomonas aeruginosa*) культуры.

Смесь изомеров эндо- и экзо-3а,4,5,6,7,7а-гексагидро- и эндо- и экзо- 2,3,3а4,7,7а-гексагидро-1Н-4,7-метаноиндена (1, 2) (соотношение 90:10) получали из 26.4 г (0.2 моль) 3а,4,7,7а-тетрагидро-1Н-4,7-метаноиндена (1). Выход 25.9 г (96.5%), $T_{\text{кн.}}$ 162–164 °С (101 кПа), d_4^{20} 0.9986, n_D^{20} 1.4988. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1630-1670, 3050-

Таблица 1

Антимикробные свойства некоторых синтезированных О-, N-, S-производных трициклических углеводов

Соединения	Конц-я, %	Диаметр зоны угнетения микроорганизмов			
		Масло М-8		СОЖ	
		Смесь бактерий (МПА)	Смесь грибов (СА)	Смесь бактерий (МПА)	Смесь грибов (СА)
Смесь 5,7	1	1.2–1.4	1.6–1.8	1.4–1.2	1.9–2.1
	0.5	++	1.2–1.4	1.2–1.2	1.6–1.9
	0.25	++	1.0–1.1	++	1.3–1.3
Смесь 6,8	1	2.4–2.6	1.8–2.0	2.6–2.4	2.0–2.2
	0.5	2.2–2.4	1.3–1.6	2.2–2.4	1.8–2.0
	0.25	1.8–2.0	1.2–1.4	1.8–2.0	1.6–1.8
Смесь 9,11	1	2.5–2.7	1.6–1.8	1.6–2.0	1.6–1.8
	0.5	2.3–2.6	++	1.4–1.8	1.4–1.6
	0.25	2.1–2.3	++	1.2–1.2	1.1–1.1
Смесь 10,12	1	2.4–2.6	1.4–1.4	1.6–1.4	1.6–1.8
	0.5	2.2–2.4	1.2–1.8	1.2–1.2	1.4–1.6
	0.25	2.1–2.1	++	++	1.2–1.2
Пентахлорфенолят натрия	1	1.1–1.3	1.4–1.4		
	0.5	0.8–1.2	0.8–1.2		
М-10 (без присадки)		++	++		
СОЖ Азерол-5				++	++

3060. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.35 м (2Н, Н 5y , Н 6y), 1.46 м (1Н, Н 7), 1.49 м (1Н, Н 4), 1.51 м. (1Н, Н 7a), 1.59 м (2Н, Н 5x , Н 6x), 1.91 м (1Н, Н 8y), 2.11 м (Н, Н 3a), 2.15 м (2Н, Н 1y , Н 8x), 2.41 м (1Н, Н 7x), 5.64 д.д. (1Н, Н 2 , $^2J=11.1$ Гц, $^3J=6.5$ Гц), 6.07 д.д. (1Н, Н 3 , $^2J=10.9$, $^3J=6.3$ Гц. Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 132.4 (C 2), 132.2 (C 3), 53.4 (C 3a), 43.2 (C 7a), 41.3 (C 7), 40.0 (C 4), 39 (C 1), 32.6 (C 8), 28.8 (C 6), 26.5 (C 5).

Масс-спектр, m/z (отн. интенсивность, %): 134 (8.6), 120 (6.7), 119 (4.4), 91 (12.4), 89 (2.3), 80(100), 79 (60.1), 78 (8.9), 77 (21.4), 68 (14.2), 67 (4.4), 66 (25.6), 65 (15.4). Найдено, %: С, 90.57; Н, 10.02. $\text{C}_{10}\text{H}_{44}$. Вычислено, %: С, 89.55; Н, 10.44.

Смесь 2-бром-(3а, 4, 5, 6, 7, 7а) (3) и 6-бром-(2, 3, 3а, 4, 7, 7а)-окта-гидро-1Н-4, 7-метаноинден-3(5)-ола (4) получали из 26.8 г (0.2 моль) смеси изомеров **1** (90%) и **2** (10%). Выход 42.5 г (91.5%). ИК спектр, ν , см $^{-1}$: 3493, 3350(ОН), 1125, 1085 [δ (ОН)], 550-610 (C–Br). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,38-2.17 м (12Н, 4CH $_2$ +4CH), 3.49 т (1Н, HC–Br), 3.56 т (1Н, HC–ОН), 3.61 уш.с. (1Н, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 80.5 (C 3), 55 (C 3a), 47 (C 2), 38.7 (C 7a), 35.2 (C 8), 34.8 (C 7), 34.4 (C 1), 33.9 (C 4), 29.3 (C 5), 29 (C 6) для изомера **3**; 76.5 (C 5), 60.3 (C 6), 46.5 (C 7), 46.3 (C 4), 45.3 (C 7a), 40.0 (C 3a), 39.4 (C 8), 32.5 (C 3), 31.5 (C 1), 27.3 (C 2) для изомера **4**. Найдено, %: С, 51.28; Н, 6.52; Br 33.85. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BrO}$. Вычислено, %: С, 51.95; Н, 6.49; Br 34.63.

Смесь изомеров 2(6)-(пиперидин-1-ил)октагидро-1Н-4,7- метаноинден-3(5)-ола (5, 7) получали из 6.9 г (30 ммоль) смеси изомеров **3** и **4** и 5.1 г (60 ммоль) пиперидина. Выход 5.71 г (81%). ИК спектр, ν , см $^{-1}$: 3478, 3360(ОН), 3320 (C–N), 1111 [δ (ОН)]. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.36-2.16 м [18Н, 7CH $_2$, 4CH], 3.58 уш.с. (1Н, ОН), 2.47 т (4Н, –N(CH $_2$) $_2$), 3.48 т (1Н, HC–ОН), 2.73 т (1Н, HCN(CH $_2$) $_2$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 76.4 (C 3), 70.5 (C 2), 54.3 (C 3a), 38.0 (C 7a), 35.4 (C 8), 34.6 (C 4), 30.3 (C 1), 54.8 (C 2 –N–C 6), 26.3 (C 3 , C 5), 24.6 (C 4) пиперидин. Найдено, %: С, 75.87; Н, 11.0; N 5.67. $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NO}$. Вычислено, %: С, 76.59; Н, 10.64; N 5.96.

Смесь изомеров 2(6)-морфолинооктагидро-1Н-4,7-метаноинден-3(5)-ола (6, 8) получали из 6.93 г (30 ммоль) смеси **3** и **4** и 5.22 г (60 ммоль) морфолина. Выход 5.38 г (75.6%). ИК спектр, ν , см $^{-1}$: 3480, 3360(ОН), 3320 (C–N), 1250 (C–O–C), 1100 [δ (ОН)]. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.36-2.17 м [12Н, 4CH $_2$ (1,2,3,8)+4CH(3а,4,7,7а)], 2.65 т [4Н, –N<(CH $_2$) $_2$], 2.73 т (1Н, HCN<), 3.48 т (1Н, HC–ОН), 3.56 уш.с. (1Н, ОН), 3.61 т (4Н, O<(CH $_2$) $_2$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 76.5 (C 3), 70.5 (C 2), 67.2 (C 3 –O–C 5), 54.3 (C 3a), 52.4 (C 2 –N–C 6), 38.2 (C 7a),

35.5 (C 7), 35.2 (C 8), 30.3 (C 1), 29.3 (C 5), 29 (C 6) для изомера **6** и 72.4 (C 5), 69 (C 6), 45.7 (C 4), 42.3 (C 7a), 40.6 (C 3a), 37.3 (C 7), 32.4 (C 3), 35.3 (C 8), 32.1 (C 1), 27.3 (C 2) 67.0 (C 3 –O–C 5), 52.7 (C 2 –N–C 6)-морфолин для изомера **8**.

Смесь изомеров 2(6)-пиперидинил-3(5)-пентилтиооктагидро-1Н-4,7-метаноиндена (9, 11) получали из 7.05 г (30 ммоль) смеси **5** и **7** и **3**, **12** г (30 ммоль) пентантиола. Выход – 8.1 г (84%), ИК спектр, ν , см $^{-1}$: 3326 (C–N), 2890, 2865 (CH $_2$), 1525, 1210 (N–C), 780-650 (C–S). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.98 т (3Н, CH $_3$ пентилтио), 1.36-2.19 м (24Н, 10CH $_2$, 4CH), 248 т (4Н, CH $_2$ –N–CH $_2$), 2.62 т (2Н, S–CH $_2$ –CH $_2$), 2.82 т (Н, HC–S–CH $_2$), 2.95 т (Н, HC–N<) для изомера **9**; 0.95 т (3Н, CH $_3$), 1.37-2.21 м (24Н, 10CH $_2$, 4CH), 2.76 т (Н, HC–S–CH $_2$), 2.93 т (Н, HC–N<) для изомера **11**. Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 72.3 (C 3), 48.2 (C 3a), 44 (C 2), 41 (C 7a), 34.9 (C 8), 34.8 (C 4), 34.7 (C 7), 29.1 (C 5 , C 6); 58.2 (C 2 –N–C 6), 26.2 (C 3 , C 5), 24.6 (C 4) пиперидин; 36.5 (S–C 1), 30.7 (C 2 , C 3), 22.1 (C 4), 14.2 (C 5) пентилтио для изомера **9**; 68.5 (C 5), 46.8 (C 7), 42.4 (C 6), 42.2 (C 7a), 41.7 (C 3a), 32.2 (C 3), 31.8 (C 1), 29.8 (C 8), 58.3 (C 2 –N–C 6), 26.3 (C 3 , C 5), 24.6 (C 4) пиперидин; 36.8 (S–C 1), 30.8 (C 2 , C 3), 22.2 (C 4), 14.2 (C 5) пентилтио для изомера **11**. Найдено, %: С, 71.82; Н, 10.63; N 3.99; S 9.14. $\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{NOS}$. Вычислено, %: С, 71.79; Н, 10.54; N 3.98; S 9.12.

Смесь изомеров 2(6)-морфолинил-3(5)-пентилтиооктагидро-1Н-4,7-метаноиндена (10, 12) получали из 7.1 г (30 ммоль) смеси изомеров **6**, **8** и 3.12 г (30 ммоль) пентантиола. Выход 5.92 г (78.5%). ИК спектр, ν , см $^{-1}$: 3325 (C–N), 2890, 2865 (CH $_2$), 1530, 1210 (N–C), 1255 (C–O–C), 785-680 (C–S). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.93 т (3Н, CH $_3$), 1.36-2.19 м (18Н, 7CH $_2$, 4CH), 2.79 т (1Н, HC–S–CH $_2$), 2.62 т (2Н, HC–S–CH $_2$), 2.69 т (4Н, H $_2$ C–N–CH $_2$), 2.76 т (Н, HC–S–CH $_2$), 2.68 т (4Н, CH $_2$ –N–CH $_2$), 3.60 т (4Н, CH $_2$ –O–CH $_2$), 2.91 т (1Н, HC–N<) для изомера **10**, 0.91 т (3Н, CH $_3$), 1.38-2.17 м (18Н, 7CH $_2$, 4CH), 2.61 т (2Н, HC–S–CH $_2$), 2.71 т (Н, HC–S), 2.86 т (Н, >N–CH) для изомера **12**. Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 72.3 (C 3), 48.4 (C 3a), 44.1 (C 2), 41.0 (C 7a), 34.9 (C 8), 34.8 (C 4), 34.7 (C 7), 29.1 (C 5 –C 6); 67.2 (C 3 –O–C 5), 52.1 (C 2 –N–C 6), морфолин; 36.6 (S–C 1), 30.71 (C 3), 30.6 (C 2), 22.1 (C 4), 14.2 (C 5) пентилтио для изомера **10**, 46.5 (C 7), 42.5 (C 6), 42.3 (C 7a), 41.6 (C 3a), 40.2 (C 4), 32.1 (C 3), 31.7 (C 1); 27.3 (C 2), 68 (C 5), 67.1 (C 2 , C 6), 52 (C 3 , C 5), морфолин; 36.8 (S–C 1), 30.8 (C 2 , C 3), 22.1 (C 5), 14.2 (C 5) пентилтио для изомера **12**. Найдено, %: С, 67.75; Н, 9.95; N 3.97; S 9.08. $\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С, 67.87; Н, 9.92; N 3.95; S 9.05.

Литература

1. Хуснутдинов Р.И., Байгузина А.Р., Джемилев У.М. Соединения и комплексы марганца в катализе органических реакций // ЖОрХ. – 2012. – Т.48, №3. – С.319-356.
2. Marton A., Parvulesen L., Draghici C., Varga R.A., Gheorghin M.D. Reaction of Moore's ketene (tert-butylcyanoketene) with 1,3-cyclopentadiene and 1,3-cyclohexadiene. Is periselectivity controlled by the dynamic of trajectories at the bifurcation point? // *Tetrahedron*. – 2009. – V.65, №36. – Pp.7504-7509.
3. Машковский М.Д. Лекарственные средства. – М.: Медицина, 2000. Ч.1. – 621.
4. Пальчиков В.А. Морфолины. Синтез и биологическая активность // ЖОрХ. – 2013. – Т.49, №6. – С.807-831.
5. Толстикова Т.Г., Морозова Е.А., Павлова А.В., Болкунов А.В., Долгих М.П., Конева Е.А., Волчо К.П., Салахутдинов Н.Ф., Толстиков Г.А. Производные аминокислот пинанового ряда – новые противосудорожные агенты // Доклады Академии наук. – 2008. – Т.422, №4. – С.490-492.
6. Алимарданов Х.М., Сулейманова Э.Т. Химия природных и синтетических душистых веществ. – Баку: Элм, 2018. – С.281-331.
7. Martinez A.G., Vilar E.T., Fraile A.G., Cerero S.M., Martinez-Ruiz P., Villas P.Ch. Bridgehead-norbornane-derived β -amino alcohol catalysts: structural factors influencing the chirality transfer // *Tetrahedron Asymmetry*. – 2002. – V.13, №1. – Pp.17-20.
8. Martinez A.G., Vilar E.T., Fraile A.G., Cerero S.M., Ruiz P.M. Synthesis of enantiopure norbornane derivatives. Effect of bridgehead substituent on the π -facial selectivity of the reduction of 2-norbornanones and their oximes // *Tetrahedron Asymmetry*. – 1998. – V.9, №10. – Pp.1737-1745.
9. Sadygov O.A., Alimardanov Kh.M., Abbasov M.F. Synthesis of halohydrines of 5-alkylbicyclo[2.2.1]heptene series using the systems inducing electrophilic reagents // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2009. – V.79, №8. – С.1698-1703.
10. Садыгов К.И. Смазочно-охлаждающие жидкости для механической обработки материалов. – Баку: Элм, 2007. – 256 с.
11. Кухарев Б.Ф., Станкевич В.К., Клименко Г.Р., Лобанова Н.А., Ковалюк Е.Н., Баранов А.Н. Синтез и антикоррозионные свойства 1-алкиламино-3-(винилоксиэтокси)пропан-2-олов // ЖПХ. – 2000. – Т.73, №1. – С.161-163.
12. Садыгов О.А., Алимарданов Х.М., Исмаилова Ш.И., Бабаев Н.Р. Синтез циклодекан и декагидро-1,4-этанонафталин гидроксиминов // ЖОрХ. – 2020. – Т.56, №6. – С.893-899.
13. Saiz C., Villamil V., Gonzalez M.M., Rossi M.A., Martinez L., Suescun L., Vila A.J., Mahler G. Enantioselective synthesis of new oxazolidinylthiazolidines as enzyme inhibitors // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 2017. – V.28, №1. – P.110.
14. Садыгов О.А., Алимарданов Х.М., Исмаилова Ш.И. Индуктивное гидроксигалогенирование бицикло-[2.2.1]гептенов и синтез аминоспиртов на основе продуктов реакции // ЖОХ. – 2018. – Т.88, №5. – С.717-723.

References

1. Khusnutdinov R.I., Bayguzina A.R., Dzhemilev U.M. [Manganese compounds in the catalysis of organic reactions]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2012, vol.48, no.3, pp.309-348.
2. Marton A., Parvulesen L., Draghici C., Varga R.A., Gheorghin M.D. [Reaction of Moore's ketene (tert-butylcyanoketene) with 1,3-cyclopentadiene and 1,3-cyclohexadiene. Is periselectivity controlled by the dynamic of trajectories at the bifurcation point?]. *Tetrahedron*, 2009, vol.65, no.36, pp.7504-7509.
3. Mashkovskiy M.D. *Lekarstvennyye sredstva* [Medicines]. Moscow, Meditsina Publ., 2000, P.1, 621 p.
4. Pal'chikov V.A. [Morpholines. Synthesis and biological activity]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2013, vol.49, no.6, pp. 787-814.
5. Tolstikova T.G., Morozova E.A., Pavlova A.V., Bolkunov A.V., Dolgikh M.P., Koneva E.A., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Tolstikov G.A. [Derivatives of pinane amino acids as new anticonvulsants]. *Doklady Chemistry*, 2008, vol.422, no.2, pp.248-250.
6. Alimardanov H.M., Suleymanova E.T. *Khimiya prirodnykh i sinteticheskikh dushistykh veshchestv* [Chemistry of natural and synthetic aromatic substances]. Baku, Elm Publ., 2018, pp.281-331.
7. Martinez A.G., Vilar E.T., Fraile A.G., Cerero S.M., Martinez-Ruiz P., Villas P.Ch. [Bridgehead-norbornane-derived β -amino alcohol catalysts: structural factors influencing the chirality transfer]. *Tetrahedron Asymmetry*, 2002, vol.13, no.1, pp.17-20.
8. Martinez A.G., Vilar E.T., Fraile A.G., Cerero S.M., Ruiz P.M. [Synthesis of enantiopure norbornane derivatives. Effect of bridgehead substituent on the π -facial selectivity of the reduction of 2-norbornanones and their oximes]. *Tetrahedron Asymmetry*, 1998, vol.9, no.10, pp.1737-1745.
9. Sadygov O.A., Alimardanov Kh.M., Abbasov M.F. [Synthesis of halohydrines of 5-alkylbicyclo[2.2.1]heptene series using the systems inducing electrophilic reagents]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2009, vol.79, no.8, pp.1698-1703.
10. Sadygov K.I. *Smazочно-okhlazhdayushchiye zhidkosti dlya mekhanicheskoy obrabotki materialov* [Lubricating and cooling fluids for mechanical processing of materials]. Baku, Elm Publ., 2007, 256 p.
11. Kukharev B.F., Stankevich V.K., Klimenko G.R., Lobanova N.A., Kovalyuk E.N., Baranov A.N. [Synthesis and corrosion-protecting properties of 1-alkylamino-3-(2-vinyloxyethoxy)propan-2-ols]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2000, vol.73, no.1, pp.172-173.
12. Sadigov O.A., Alimardanov H.M., Ismailova S.I., Babayev N.R. [Synthesis of amino alcohols of the cyclododecane and decahydro-1,4-ethanonaphthalene series]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2020, vol.56, no.6, pp.1001-1005.
13. Saiz C., Villamil V., Gonzalez M.M., Rossi M.A., Martinez L., Suescun L., Vila A.J., Mahler G. [Enantioselective synthesis of new oxazolidinylthiazolidines as enzyme inhibitors]. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2017, vol.28, no.1, p.110.
14. Sadygov O.A., Alimardanov K.M., Ismailova S.I. [Inductive hydroxyhalogenation of bicyclo[2.2.1]heptenes and synthesis of amino alcohols from the reaction products]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2018, vol.88, no.5, pp.862-868.

15. Алимарданов Х.М., Садыгов О.А., Джалилова А.А., Алмарданова М.Б. Синтез C_{11} – C_{14} -циклоолефинов каркасной структуры с участием *n*-форм природного и синтетического морденита // Азербайджанский химический журнал. – 2015. – №3. – С.67-73.
16. Алимарданов Х.М., Садыгов О.А., Гарибов Н.И., Дадашова Н.Р., Алмарданова М.Б., Кулиев А.Д. Эпоксидирование и окислительное дигидроксильирование C_{10} – C_{13} непредельных мостиковых углеводородов с участием пероксида водорода и модифицированных форм гетеромолибденовых соединений // Нефтехимия. – 2017. – Т.57, №3. – С.304-312.
17. Верещагина Н.В., Антонова Т.Н., Абрамов И.Г., Копушкина Г.Ю. Альтернативные методы получения эпоксидов ненасыщенных алициклических углеводородов // Нефтехимия. – 2014. – Т.54, №3. – С. 207-212.
15. Alimardanov Kh.M., Sadygov O.A., Dzhaliyeva A.A., Almardanova M.B. *Sintez C_{11} – C_{14} -tsikloolefinov karkasnoy struktury s uchastiyem n-form prirodnogo i sinteticheskogo mordenita* [Synthesis of C_{11} - C_{14} -cycloolefins of a framework structure with the participation of *n*-forms of natural and synthetic mordenite]. *Azerbaydzhanskiy khimicheskiy zhurnal* [Azerbaijan Chemical Journal], 2015, no.3, pp.67-73.
16. Alimardanov Kh.M., Sadygov O.A., Garibov N.I., Dadashova N.R., Almardanova M.B., Kuliiev A.D. *Epoksidirovaniye i okislitel'noye digidroksilirovaniye C_{10} – C_{13} nepredel'nykh mostikovykh uglevodorodov s uchastiyem peroksida vodoroda i modifitsirovannykh form geteromolibdenovykh soyedineniy* [Epoxidation and oxidative dihydroxylation of C_{10} – C_{13} unsaturated bridging hydrocarbons with the participation of hydrogen peroxide and modified forms of heteromolybdenum compounds]. *Neftekhimiya* [Petrochemistry], 2017, vol.57, no.3, pp.304-312.
17. Vereshchagina N.V., Antonova T.N., Abramov I.G., Kopushkina G.Y. [Alternative methods for production of alicyclic epoxides]. *Petroleum Chemistry*, 2014, vol.54, no.3, pp.207-212.

Г. Е. Чикишева (к.т.н., зав.лаб.)¹, Г. К. Земченкова (с.н.с.)¹,
Л. М. Мрясова (к.б.н.)², Н. А. Гарифуллина (ст. преп.)²

ВЛИЯНИЕ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ НА ФУНГИЦИДНУЮ АКТИВНОСТЬ КАРБЕНДАЗИМА

¹ Научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста растений
с опытно-экспериментальным производством Академии наук Республики Башкортостан,

лаборатория сульфонилмочевинных препаратов №1.2
450029, г. Уфа, ул. Ульяновых, 65; e-mail: g.e.chik@yandex.ru

² Уфимский университет науки и технологий, кафедра математического анализа
450008, г. Уфа, ул. К. Маркса, 12; e-mail: tusa@rambler.ru

G. E. Chikisheva, G. K. Zemchenkova, L. M. Mryasova, N. A. Garifullina

THE EFFECT OF PHOSPHOROUS ACID ON THE FUNGICIDAL ACTIVITY OF CARBENDAZIM

¹ Research Technological Institute of Herbicides and Plant Growth Regulators
of Academy of Sciences of Bashkortostan Republic

65, Ulyanovkh Str, 450029, Ufa, Russia; e-mail: g.e.chik@yandex.ru

² Ufa University of Science and Technology
12, Karla Marksa Str., 450008, Ufa, Russia; e-mail: tusa@rambler.ru

Разработана фунгицидная композиция для протравливания семян и защиты посевов полезных культур от фитопатогенных грибов. Фунгицидная композиция в качестве действующих веществ содержит метиловый эфир 2-бензимидазолкарбаминовой кислоты (БМК, карбендазим) и фосфористую кислоту в массовом соотношении 3:(1–1.5) соответственно и вспомогательные компоненты. Препаративная форма представлена в форме текучей суспензионной пасты. Изучена фунгицидная активность препарата на проростках пшеницы и проведены полевые испытания. Предлагаемая фунгицидная композиция обладает синергетическим эффектом, что обеспечивает снижение норм расхода действующих веществ, снижение фунгицидной нагрузки на окружающую среду, стимулирование роста растений, повышение урожайности зерновых культур.

Ключевые слова: карбендазим; повышение урожайности; полевые испытания; препаративная форма; снижение норм расхода; фосфористая кислота; фунгицидная активность.

Карбендазим – один из первых фунгицидов системного действия, который применяется и в настоящее время. Он эффективен в отношении ряда заболеваний растений и, в первую очередь, в отношении мучнистой росы¹.

A fungicidal composition has been developed for dressing seeds and protecting crops of useful crops from phytopathogenic fungi. The fungicidal composition contains 2-benzimidazolylcarbamic acid methyl ester (BMC, carbendazim) and phosphorous acid in a mass ratio of 3:(1–1.5), respectively, and auxiliary components as active ingredients. The formulation is in the form of a flowable suspension paste. The fungicidal activity of the drug on wheat seedlings was studied and field tests were carried out. The proposed fungicidal composition has a synergistic effect, which reduces the consumption rates of active substances, reduces the fungicidal load on the environment, stimulates plant growth, and increases the yield of grain crops.

Key words: carbendazim; field tests; fungicidal activity; increase in yield; phosphorous acid; preparative form; reduction of consumption rates.

Карбендазим разрешен к применению на территории Российской Федерации в виде концентрата суспензии 200 г/л, 500 г/л на пшенице, ячмене, озимой ржи, сахарной свекле от корневой и прикорневой гнили, церкоспореллезе, снежной плесени, мучнистой росы, каменной и пыльной

Дата поступления 26.03.23

головни, бурой ржавчины, на яблонях от парши и мучнистой росы, на картофеле от фузариозной гнили и ризоктониоза².

Карбендазим (БМК) может образовывать соли с минеральными кислотами, которые обладают также фунгицидными свойствами³.

Фосфористая кислота (H_2PNO_3) обладает фунгицидными свойствами, причем фунгицидный эффект фосфитов сводится к усилению защитных механизмов самого растения, нежели к прямому действию на патоген. После обработки патоген на растении еще может быть обнаружен, но заболевание, как правило, не проявляется. Стабильность фосфитов внутри растения является ключевым фактором их эффективности в борьбе с заболеваниями на протяжении достаточно длительного периода времени. Поэтому для проявления эффективности не требуются частые обработки.

Целью работы является создание композиций метилового эфира 2-бензимидазолилкарбаминовой кислоты и фосфористой кислоты, обладающих фунгицидной и биостимулирующей активностью и обеспечивающих снижение норм расхода препарата и действующих веществ, а также снижение фунгицидной нагрузки на окружающую среду.

Материалы и методы исследования

Для получения препаратов и изучения фунгицидной активности были взяты навески БМК и фосфористой кислоты в различных весовых соотношениях. Из смесевых препаратов была приготовлена препаративная форма в виде 30% текучей пасты. Разработанная фунгицидная композиция⁴ содержит компоненты при следующем соотношении, % мас.:

метилловый эфир 2-бензимидазолил-карбаминовой кислоты	30.0;
фосфористая кислота	10.0–15.0;
ПАВ – неонол АФ9-10, или неонол АФ9-12, или АБСК	6.0;
наполнитель – аэросил	0.5;
диспергатор – КССБ (концентрат сульфитно-спиртовой барды) или КПБ (концентрат барды порошкообразной)	1.0;
этиленгликоль	10.0;
краситель – родамин Ж или краситель 5С	0.5–2.0;
пленкообразователь (по сухому веществу) – лакрис 20А, 5% водный раствор	0.5;
вода	остальное.

Препараты были испытаны на фунгицидную активность на проростках пшеницы «Башкирская 26».

Протравливание семян, естественно зараженных возбудителями плесневения семян грибами *Penicillium spp*, *Aspergillus spp*, *Alternaria spp* и др., возбудителями корневых гнилей – *Fusarium spp*, *Helminthosporium spp*, *Bipolaris spp*, проводили следующим образом: в кругло донную колбу объемом 100 мл помещали 10 г зерен пшеницы, вносили расчетную на данное количество зерна дозу фунгицидной композиции, исходя из нормы расхода, и добавляли 0.1 мл воды. Колбу с семенами встряхивали в течение 2-3 мин до полного распределения препарата на поверхности семян. Семена выдерживали три дня до прорастивания, раскладывали в чашки Петри на смоченную (6-7 мл воды) фильтровальную бумагу и инкубировали в термостате при температуре 24 °С. Повторность опытов трехкратная. Всхожесть семян и пораженность их болезнями определяли через 7 дней от начала прорастивания. Фунгицидную активность определяли по известной формуле Эббота⁵

$$\mathcal{E} = (K - O) / K - 100,$$

где $\mathcal{E}$ – техническая эффективность состава;

O – пораженность семян в опыте;

K – пораженность семян в контроле.

Результаты и их обсуждение

Фосфористая кислота в виде 30% текучей пасты была испытана на фунгицидную и биостимулирующую активность на семидневных проростках пшеницы. Результаты испытаний представлены в табл. 1, 2.

Из приведенных данных следует, что при расходной норме фосфористой кислоты 1000.0 г на 1 т семян идет замедление роста корней и проростков. Полученные данные позволяют рекомендовать для дальнейших испытаний H_2PNO_3 в дозах 200–500 г/т.

В табл. 3 представлены данные оценки фунгицидной активности смесевых композиций БМК и фосфористой кислоты на семидневных проростках пшеницы.

В опытах 1–3 в 30%-ной препаративной суспензии БМК содержится 10% фосфористой кислоты, а в опытах 4–6 – 15%.

Из приведенных данных следует, что наилучшие результаты проявил образец №4. Все лабораторные варианты были испытаны в полевых условиях. Результаты полевых испытаний представлены в табл. 4.

Таблица 1

Фунгицидная активность H_2PNO_3

Препарат	Норма расхода, г/т	Лабораторная всхожесть семян, %	Пораженность корневыми гнилями, %	Эффективность, %	Пораженность прочими грибами, %	Эффективность, %
Контроль	-	96.0	25.0	-	6 Pen	-
$H_2(PNO_3)$	100.0	96.0	23.0	8.0	4 Pen	33.3
$H_2(PNO_3)$	200.0	97.0	18.0	28.0	2 Pen	66.6
$H_2(PNO_3)$	500.0	98.0	14.0	44.0	0	100.0
$H_2(PNO_3)$	1000.0	98.0	3.0	88.0	0	100.0

Таблица 2

Биостимулирующая активность H_2PNO_3

Препарат	Норма расхода, г/т	Средняя длина корня, мм	Биостимулирующая активность на длину корней, %	Средняя длина проростка, %	Биостимулирующая активность на длину проростка, %	Вес 100 проростков, г	Биостимулирующая активность на вес проростка, %
Контроль	-	50.0	-	59.7	-	6.13	-
$H_2(PNO_3)$	100.0	51.5	3.0	62.8	5.2	6.92	12.9
$H_2(PNO_3)$	200.0	75.4	50.8	90.2	51.1	8.48	38.3
$H_2(PNO_3)$	500.0	72.2	44.4	95.2	59.5	10.7	74.5
$H_2(PNO_3)$	1000.0	32.9	-32.2	44.6	-25.3	5.46	-10.9
			ингибирование		ингибирование		ингибирование

Таблица 3

Фунгицидная активность на проростках пшеницы «Башкирская 26»

Препарат (№ обр.)		Норма рас хода, кг/т по преп.	Содер- жание БМК в д.в., кг/т	Содер- жание H ₂ PNO ₃ в д.в., кг/т	Всхо- жесть, %	Корневые гнили		Плесневые грибы		Вес 100 проро- стков, г
						пора- женность %	эффе- ктив- ность %	пора- жен- ность, %	эффе- ктив- ность, %	
Контроль без обработки		-	-	-	94.0	36	0	3	-	11.0
Кардинал- эталон, КС 500 г/л		1.5	0.75	-	96.0	23	36.1	1	100	11.5
БМК + H ₂ PNO ₃	1	1.4	0.42	0.140	97.0	15	58.3	0	100	11.8
	2	1.3	0.39	0.130	96.0	20	44.4	0	100	11.5
	3	1.2	0.36	0.120	96.0	23	36.1	1	66.6	11.3
	4	1.4	0.42	0.210	97.0	12	66.8	0	100	12.1
	5	1.3	0.39	0.195	97.0	18	50.0	0	100	11.8
	6	1.2	0.36	0.180	96.0	22	39.1	1	66.7	11.5

Таблица 4

Эффективность фунгицидной композиции в полевых испытаниях на яровой пшенице сорта «Башкирская 26»

Вариант опыта		Норма препарата, кг/т	Полевая всхожесть %	Корневые гнили				Урожайность	
				Всходы-кущение		Молочно-восковая спелость		ц/га	%
				Пораженность, %	Эффективность, %	Пораженность, %	Эффективность, %		
Контроль		-	80,2	38,9	-	40,8	-	14,2	-
БМК-эталон, 30%, т.п.		1.7	83.6	18.1	53.5	30.8	24.5	15.4	108.5
БМК+ H ₂ PNO ₃	1	1.4	88.4	15.7	59.6	24.6	39.7	16.7	117.6
	2	1.3	86.4	17.9	57.8	28.2	30.9	16.1	113.4
	3	1.2	84.0	21.0	46.0	35.4	13.2	15.2	107.0
	4	1.4	91.0	14.9	61.7	21.8	46.6	16.9	119.0
	5	1.3	88.9	17.5	55.0	26.7	34.6	16.3	114.8
	6	1.2	85.3	20.8	46.5	35.0	14.2	15.4	108.5

В полевых условиях четвертый вариант также продемонстрировал лучший результат.

Совместное использование карбендазима (БМК) и фосфористой кислоты (H_2PO_3) при протравливании зерна позволяет уменьшить количество БМК в 1.78–1.92 раза, а фосфористой

кислоты – в 2.4–3.85 раза при сохранении биологической активности, предлагаемой фунгицидной композиции. Препарат стимулирует рост развития растений и дает прибавку урожая яровой пшеницы на 1.3–1.5 ц/га.

Литература

1. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. – М.: Химия, 1987. – 712 с.
2. Государственный каталог пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации. Ч.1. Пестициды. – М., 2021. – 763 с.
3. Чикишева Г.Е., Сапожников Ю.В., Мударисова Р.Х. и др. Соли метилового эфира 2-бензимидазолкарбаминовой кислоты, их синтез и фунгицидная активность. // Баш.хим.ж. – 2014. – Т.21, №4. – С.74-78.
4. Патент №2780679 С1 РФ. Фунгицидная композиция / Земченкова Г.К., Мрясова Л.М., Гарифуллина Н.А., Чикишева Г.Е. // Б.И. – 2022. – №28.
5. Методические рекомендации по контролю за качеством препаративных форм ХСЗР и исходного сырья для их приготовления. – Черкассы, НИИТЭХИМ, 1990. – 5 с.

References

1. Mel'nikov N.N. *Pestitsidy. Khimiya, tekhnologiya i primeneniye* [Pesticides Chemistry, technology and application]. Moscow, Khimiya publ., 1987, 712 p.
2. *Gosudarstvennyy katalog pestitsidov i agrokhimikatov, razreshennykh k primeneniyu na territorii Rossiyskoy Federatsii. Ch.1. Pestitsidy* [State catalog of pesticides and agrochemicals permitted for use on the territory of the Russian Federation. P.1. Pesticides]. Moscow, 2021, 763 p.
3. Chikisheva G.E., Sapozhnikov Yu.V., Mudarisova R.Kh., etc. *Soli metilovogo efira 2-benzimidazolilkarbaminovoy kisloty, ikh sintez i fungitsidnaya aktivnost'* [Salts of methyl ester of 2-benzimidazolylcarbamic acid, their synthesis and fungicidal activity]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2014, vol.21, no.4, pp.74-78.
4. Zemchenkova G.K., Mryasova L.M., Garifullina N.A., Chikisheva G.E. *Fungitsidnaya kompozitsiya* [Fungicidal composition]. Patent RF no.2780679, 2021.
5. *Metodicheskiye rekomendatsii po kontrolyu za kachestvom preparativnykh form KhSZR i iskhodnogo syr'ya dlya ikh prigotovleniya* [Methodological recommendations for quality control of preparation forms of CPPP and raw materials for their preparation]. Cherkassy, NIITEKHIM publ., 1990, 5 p.

В. Э. Зинуров (к.т.н., доц.)¹, А. В. Дмитриев (д.т.н., доц., зав. каф.)¹,
О. С. Дмитриева (к.т.н., доц.)², А. М. Мугинов (студ.)¹

ВЛИЯНИЕ КОНСТРУКТИВНОГО ОФОРМЛЕНИЯ СТАТИЧЕСКОГО МУЛЬТИВИХРЕВОГО КЛАССИФИКАТОРА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ЧАСТИЦ СИЛИКАГЕЛЯ

¹ Казанский государственный энергетический университет,
кафедра «Автоматизация технологических процессов и производств»
420066, г. Казань, ул. Красносельская, 51; e-mail: ieremiada@gmail.com
² Казанский национальный исследовательский технологический университет,
кафедра «Оборудование пищевых производств»
420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68; e-mail: ja_deva@mail.ru

V. E. Zinurov¹, A. V. Dmitriev¹, O. S. Dmitrieva², A. M. Muginov¹

THE INFLUENCE OF THE DESIGN OF A STATIC MULTI-VORTEX CLASSIFIER ON THE EFFICIENCY FRACTIONATION OF SILICA GEL PARTICLES

¹ Kazan State Power Engineering University
51, Krasnoselskaya Str., 420066, Kazan, Russia; e-mail: ieremiada@gmail.com
² Kazan National Research Technological University
68, Karla Marksa Str., 420015, Kazan, Russia; e-mail: ja_deva@mail.ru

Представлена конструкция статического мульти-вихревого классификатора для фракционирования мелкодисперсных частиц силикагеля, исследовано влияние его конструктивного оформления на эффективность фракционирования. Предложено конструктивно дополнить аппарат изогнутыми кольцевыми пластинами, препятствующими повторному уносу отсепарированных частиц из аппарата завихренными потоками в межтрубном пространстве. Проведены численные расчеты по определению классификационных характеристик разработанного классификатора в программном комплексе *Ansys Fluent*. Представлены трехмерные модели разработанных классификаторов. В ходе исследований изменялись размер частиц и скорость газовой взвеси на входе в классификатор. Результаты исследований показали, что статический мультивихревой классификатор с высокой эффективностью позволяет фракционировать частицы с крупностью граничного зерна равной 35, 45, 55 и 75 мкм. Потери давления в статическом мультивихревом классификаторе без пластин составляют от 128 до 2111 Па при скорости на входе в аппарат от 4 до 16 м/с. Установка двух и трех пластин в межтрубное пространство классификатора изменяет перепад давления от 131 до 2230 Па и от 141 до 2230 Па соответственно при входной скорости от 4 до 16 м/с.

The paper proposes a design of a static multi-vortex classifier for the fractionation of fine silica gel particles. The principle of operation of the multi-vortex classifier is described. This work studies the effect of the design of a static multi-vortex classifier on the efficiency of fractionation of silica gel particles. We propose it to constructively supplement the apparatus with curved annular plates that prevent the repeated entrainment of separated particles from the apparatus by swirling flows in the inter-tube space. We carried numerical calculations out to determine the classification characteristics of the developed classifier in the *Ansys Fluent* software package. Three-dimensional models of the developed classifiers are presented. During the research, the particle size and the velocity of the gas suspension at the entrance to the classifier changed. The results of the research have shown that a static multi-vortex classifier with high efficiency allows fractionating particles with a grain size of the boundary equal to 35, 45, 55 and 75 microns. Pressure losses in a static multi-vortex classifier without plates range from 128 to 2111 Pa at a speed at the entrance to the apparatus from 4 to 16 m/s. The installation of two and three plates in the inter-tube space of the classifier changes the pressure drop from 131 to 2230 Pa and from 141 to 2230 Pa, respectively, at an input speed from 4 to 16 m/s.

Дата поступления 11.04.23

Ключевые слова: вихревая структура газа; мульти-вихревой классификатор; порошок силикагеля; разделение частиц по граничному зерну; статический классификатор; фракционирование частиц; центробежное разделение.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам СП-3577.2022.1.

Во всем мире не прекращаются исследования в области направленного синтеза новых функциональных материалов различного назначения, например, силикагель широко применяется на предприятиях химической, нефтехимической и других отраслей промышленности в качестве осушителя, адсорбента, катализатора, наполнителя для шин и пр.^{1, 2}. Исходным сырьем для выработки служат различные по составу и свойствам кремнистые аморфные породы^{3–5}. Традиционно используются химические методы производства кремнезема, такие как золь-гель-процесс, микроэмульсионный и пламенный синтез. Полученный силикагель должен быть подготовлен перед его коммерческим использованием, в том числе, измельчен и классифицирован по размерам^{6, 7}. Так, например, перед специализированным предприятием ООО «Салаватский катализаторный завод» (ООО «СкатЗ»), являющимся крупным производителем силикагеля в России, в настоящий момент времени стоит задача получения силикагеля дисперсностью от 10 до 40 мкм⁸, где сыпучее вещество изготавливается механическим измельчением в дробящих мельницах⁹. Однако данный способ диспергирования имеет недостаток – получение частиц фракций, имеющих большой разброс размеров^{10–12}. Устранение указанного недостатка осуществляется за счет использования классификаторов.

Существует сухая и мокрая классификация: мокрая – подразумевает взаимодействие фракционируемого вещества с водой¹³. Благодаря высоким гидрофильным свойствам силикагеля, метод мокрой классификации является неприемлемым. Сухая классификация подразделяется на классификацию ситовую (рассева) и аэродинамическую. Классификация рассева производится посредством ситовой сетки¹⁴. Как правило, ситовые классификаторы предназначены для разделения порошков по размерам частиц более 40–60 мкм^{15, 16}. Аэродинамическая классификация подразделяется на гравитационную за счет сил гравитации и центробежную, где вещество классифицируется за счет центробежных сил^{17, 18}. Наилучшим способом классификации силикагеля по граничному зерну 40 мкм и более является центробежный. Использование данного метода для разделения порошка

Key words: centrifugal separation; multi-vortex classifier; particle fractionation; particle separation by boundary grain; silica gel powder; static classifier; vortex structure of gas.

The work was carried out with the financial support of the President of the Russian Federation scholarship for young scientists and graduate students SP-3577.2022.1.

по граничным размерам менее 20 мкм мало эффективно, частицы склонны к слипанию и агломерации. Центробежная классификация подразделяется на статическую и динамическую. Динамические классификаторы в отличие от статических имеют подвижные части, из-за которых возникает повышенное аэродинамическое сопротивление. Статические классификаторы подвижных элементов не имеют, что с одной стороны, повышает надежность аппарата, а с другой стороны, снижает эффективность разделения из-за понижения стабильности закрученного пыленосущего потока. Исходя из вышесказанного, целесообразней применять статические центробежные классификаторы, если они удовлетворяют требуемой эффективности классификации для получения целевой фракции частиц¹⁹.

Таким образом, по-прежнему необходимо усовершенствовать существующие технологии классификации частиц на фракции требуемой крупности для придания порошку определенных химических и физических характеристик, обеспечивающих нужные конечные свойства продукции. Исследования по разработке новых классификаторов или улучшению работы существующих не теряют свою актуальность^{20–22}.

Описание разработанного классификатора

В результате ранее проведенных исследований²³ авторами данной работы была предложена конструкция статического мультивихревого классификатора вида «труба в трубе» для фракционирования сыпучего материала на основе силикагеля (рис. 1а). Фракционирование порошка в аппарате можно описать следующим образом. Поток газа с диспергированными частицами в нем различной дисперсности входит в мультивихревой классификатор через входное отверстие **1** и движется по внутренней цилиндрической трубе **2**, в нижней части стенки которой проделаны прямоугольные прорези **3** в осесимметричном направлении. Часть газового потока распределяется в равных долях через данные прорези **3**, при этом поток газа разделяется на две составляющие, каждая из которых по инерции движется в разные друг от друга стороны, т.е. одна в правую, а другая в ле-

вую. В результате такого распределения потока получается, что количество газовых струек вдвое больше количества имеющихся прямоугольных прорезей **3**.

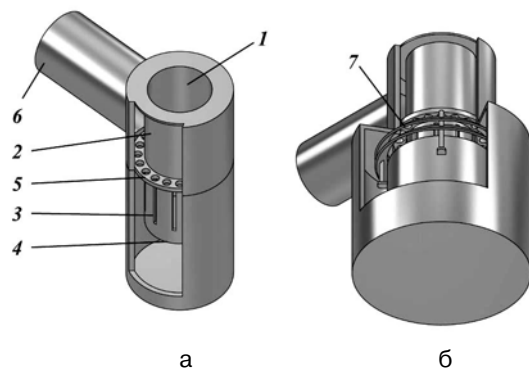


Рис. 1. Трехмерная модель статического мультивихревого классификатора (в разрезе): а – модель без изогнутых кольцевых пластин; б – модель с изогнутыми кольцевыми пластинами; 1 – входное отверстие; 2 – внутренняя труба; 3 – прямоугольные прорези; 4 – отверстие в нижней части внутренней трубы; 5 – пластина с круглыми отверстиями; 6 – выходной патрубок; 7 – изогнутые кольцевые пластины

Геометрическое расположение внешней и внутренней цилиндрических труб и прямоугольных прорезей **3** рассчитано таким образом²⁴, что каждая газовая струйка образует завихрение в межтрубном пространстве мультивихревого классификатора. В результате образуется упорядоченная вихревая структура, при которой вихри при установившемся течении практически друг с другом не пересекаются. При этом соседние завихрения имеют точки контакта друг с другом, в которых векторы скорости сонаправлены, т.е. вихревая структура «взаимоподдерживается»²⁵. Вследствие того, что радиус таких завихрений мал, образуется центробежное поле высоких значений, позволяющее проводить сепарацию мелких частиц из газового потока, которые отлетают к стенкам внутренней и внешней труб и падают в бункер классификатора. Далее газовый поток движется вверх в межтрубном пространстве классификатора, достигая пластины **5** с отверстиями, служащей для дополнительного поддержания вихревой структуры потока и сепарации уносимых вверх частиц. Центр каждого отверстия в пластине **5** совпадает с центром каждого завихрения в межтрубном пространстве классификатора. Далее поток выходит через патрубок **6** из устройства. С целью исключения забивания внутренней трубы частицами средней и крупной фракции, вследствие их инерционного вылета из потока при его резком повороте в прямоугольные прорези **3**, она выполняется сквозной, т.е. средние и крупнодисперсные частицы сразу падают в бункер классификатора.

Необходимо отметить, что на рис. 1 представлены упрощенные модели статического мультивихревого классификатора без изображения бункера. В реальной модели бункер расположен в нижней части аппарата. Одним из недостатков сквозного отверстия в нижней части внутренней трубы является образование восходящего потока, который проходит через межтрубное пространство, частично разрушая вихревую структуру. Существует вероятность, что восходящий поток может подхватывать отсепарированные частицы из запыленного газа и повторно возвращать их в поток. Для решения этой проблемы необходимы дополнительные конструктивные изменения в аппарате, в виде установки в межтрубное пространство изогнутых кольцевых пластин **7** (рис. 1).

Целью данной работы является исследование влияния конструктивного оформления статического мультивихревого классификатора на эффективность фракционирования частиц силикагеля. Сформулировано предположение, что при сепарации частиц из закрученных потоков в межтрубном пространстве они будут отлетать в зону между внешней цилиндрической трубой и изогнутыми кольцевыми пластинами **7**, что позволит снизить унос отсепарированных частиц восходящим потоком воздуха. Отметим, что для проведения идеального фракционирования сыпучего материала для решения задачи классификации силикагеля ООО «СкатЗ» при производстве адсорбентов для предприятий нефтегазового сектора⁸, необходимо улавливание частиц размером до 40 мкм с эффективностью 0%, а размером более 40 мкм – с эффективностью 100%. Предлагается использовать разработанный классификатор в качестве промежуточного звена в технологической линии по получению мелкодисперсного силикагеля. Частицы размером более 40 мкм будут улавливаться и отправляться на повторный помол. Частицы размером менее 40 мкм будут покидать классификатор и будут улавливаться далее в качестве готового продукта, например, в батарейных циклонах, которые имеют высокую эффективность улавливания частиц размером более 10 мкм, что позволит получить требуемый порошок с размером частиц от 10 до 40 мкм.

Объекты и методы исследования

Численные исследования по эффективности фракционирования частиц в мультивихревом классификаторе выполнялось в программном комплексе *Ansys Fluent*. Моделирование проводилось с использованием дифференциальных уравнений в частных производных (уравнение Навье-Стокса), которые дополняются уравнением нераз-

рывности. В качестве модели турбулентности использовалась $k-\omega$ SST, т.к. ранее^{24, 25} была получена допустимая неопределенность между физическим и численным исследованиями. Связь между движением текучей среды и частицами была одноходовой, т.е. влияние частиц на структуру потока не учитывалось, т.к. их объемная концентрация не превышала 10%. Модель рассчитывается в нестационарном режиме.

В качестве объектов исследований рассматривались три конструктивных исполнения статического мультивихревого классификатора: 1 – без изогнутых кольцевых пластин; 2 – с двумя изогнутыми кольцевыми пластинами; 3 – с тремя изогнутыми кольцевыми пластинами. Геометрические размеры трехмерных моделей мультивихревых классификаторов, на основе которых выполнялось численное моделирование: диаметр входного патрубка 64 мм, длина входного патрубка 180 мм, число прорезей во входном патрубке 10, их высота 55 мм, диаметр корпуса 100×5 мм, высота корпуса 230 мм, количество отверстий в пластине 20, диаметр отверстий в пластине 8 мм. Изогнутые кольцевые пластины установлены на расстоянии от внешней плоскости корпуса до пластины 85 мм. Расстояние между соседними изогнутыми пластинами 10 мм (рис. 1).

При численном моделировании были заданы следующие параметры: входная скорость газозвеси в устройство от 4 до 16 м/с, диаметр частиц от 5 до 100 мкм, плотность частиц 1075 кг/м³, на выходе из классификатора принималось атмосферное давление 101325 Па. На дне устройства задавалось условие прилипания частиц для оценки количества частиц, попавших в бункер. На остальных стенках классификатора задавалось условие отпрыгивания частиц.

Эффективность улавливания частиц статическим мультивихревым классификатором рассчитывалась по формуле:

$$E = \frac{n_{out}}{n_{in}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где n_{out} – количество частиц, уловленных классификатором, т.е. тех, которые достигли дна в численной модели аппарата;

n_{in} – количество частиц в потоке, который входит в мультивихревой классификатор.

Также рассчитывалось аэродинамическое сопротивление аппаратов:

$$\Delta p = p_{in} - p_{out}, \quad (2)$$

где p_{in} – статическое давление на входе в классификатор, Па;

p_{out} – давление на выходе из аппарата, т.е. атмосферное давление, Па.

Результаты и их обсуждение

Результаты численного моделирования показали, что статический мультивихревой классификатор позволяет разделять частицы разной дисперсности на две фракции с довольно высокой эффективностью. При этом крупность граничного зерна зависит от скорости газозвеси на входе в аппарат, которая смещается в область больших размеров частиц с уменьшением скорости (рис. 2–4). Например, для классификатора без изогнутых кольцевых пластин при входной скорости газозвеси равной 4 м/с крупность граничного зерна составляет 75 мкм, при увеличении скорости до 16 м/с крупность граничного зерна соответствует 35 мкм (рис. 2).

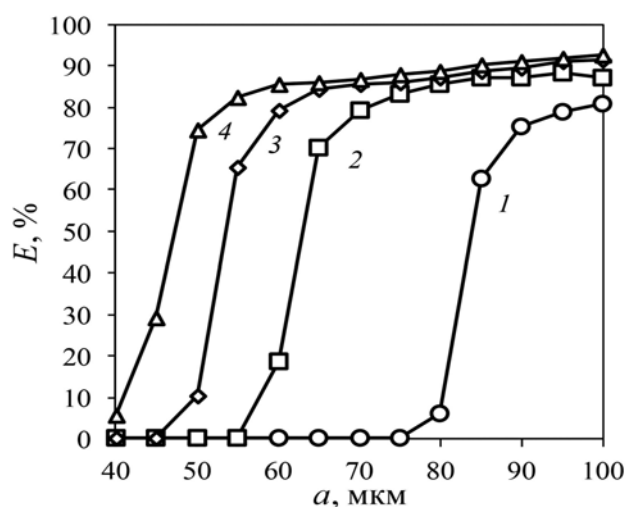


Рис. 2. Зависимость эффективности фракционирования частиц силикагеля в мультивихревом классификаторе без изогнутых кольцевых пластин от их диаметра при скорости газозвеси на входе в аппарат W , м/с: 1 – 4; 2 – 8; 3 – 12; 4 – 16

Исследования показали, что конструктивное оформление классификатора влияет на чистоту разделения. Как известно, идеальным фракционированием считается процесс, при котором порошок разделяется на две фракции, в каждой из которых содержатся частицы определенной дисперсности. При этом частицы одного и того же размера при идеальном фракционировании в двух получаемых фракциях после разделения находиться не могут. На практике достичь идеального фракционирования практически невозможно, т.к. учесть большую выборку факторов воздействия (технологические, теплофизические и др.) затруднительно. Результаты численных исследований демонстрируют, что наличие изогнутых кольцевых пластин в классификаторе относительно других конструкций без наличия данных пластин приводит к большему появлению объемных концентраций частиц иных размеров в получаемой фракции

определенной дисперсности. Например, для задачи получения порошка с крупностью граничного зерна равной 40 мкм, применение классификатора без изогнутых пластин может осуществляться при входной скорости газозвеси 16 м/с (рис. 2).

При этом эффективность улавливания частиц до 40 мкм будет составлять около 5%, т.е. объемная доля «ненужных» частиц в малом количестве будет присутствовать. В случае применения классификатора с изогнутыми кольцевыми пластинами (рис. 3, 4) для решения данной задачи эффективность улавливания частиц размером до 40 мкм варьируется от 14 до 40 % в зависимости от скорости газозвеси, что хуже относительно предшествующего варианта (рис. 2).

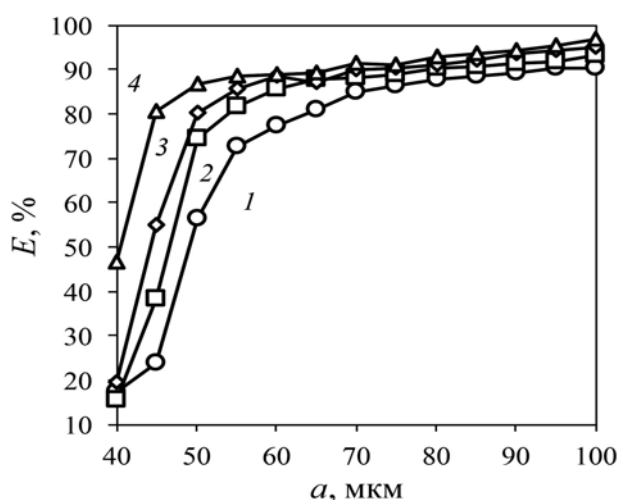


Рис. 3. Зависимость эффективности фракционирования частиц силикагеля в мультивихревом классификаторе с двумя изогнутыми кольцевыми пластинами от их диаметра при скорости газозвеси на входе в аппарат W , м/с: 1 – 4; 2 – 8; 3 – 12; 4 – 16

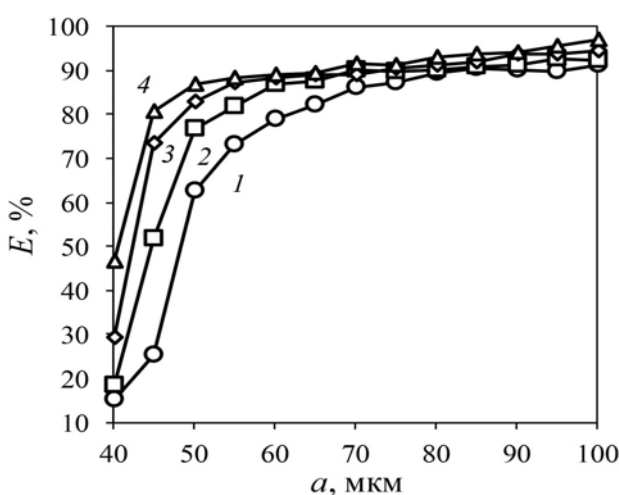


Рис. 4. Зависимость эффективности фракционирования частиц силикагеля в мультивихревом классификаторе с тремя изогнутыми кольцевыми пластинами от их диаметра при скорости газозвеси на входе в аппарат W , м/с: 1 – 4; 2 – 8; 3 – 12; 4 – 16

Графические зависимости (рис. 2–4) наглядно показывают, что сепарация частиц из газозвеси существенно зависит от центробежного поля, возникаемого в межтрубном пространстве аппарата. Инерционная (сепарация за счет резкого изменения направления движения газозвеси) и гравитационная (сепарация за счет силы тяжести) составляющие имеют существенно меньшее влияние. Например, при относительно небольшой скорости 4 м/с (рис. 2) эффективность улавливания частиц размером до 75 мкм составляет 0%, т.е. даже относительно крупные частицы размером более 60 мкм увлекаются потоком газа из аппарата. Увеличение скорости до 12 м/с позволяет существенно увеличить центробежные силы в межтрубном пространстве. Эффективность классификатора резко возрастает. Нулевая эффективность соответствует улавливанию частиц размером до 45 мкм (рис. 2). Необходимо отметить, что аэродинамическое сопротивление исследуемых конструкций классификаторов отличается не существенно. Потери давления в аппарате составляют от 128 до 2230 Па при скорости газа на входе в классификатор от 4 до 16 м/с (рис. 5).

Нулевая эффективность улавливания частиц статическим мультивихревым классификатором без изогнутых кольцевых пластин при их дисперсности до 75, 55, 45 и 35 мкм достигается при скорости газозвеси на входе в аппарат W , равной 4, 8, 12 и 16 м/с соответственно (рис. 2). Резкий рост эффективности классификатора происходит при размере частиц от 75 до 90 мкм (при $W = 4$ м/с), от 55 до 70 мкм (при $W = 8$ м/с), от 45 до 60 мкм (при $W = 12$ м/с), от 35 до 55 мкм (при $W = 16$ м/с). С увеличением размера частиц относительно этих диапазонов рост эффективности мультивихревого классификатора происходит постепенно без резких скачков. Эффективность аппарата изменяется от 76 до 81 % ($90 < a < 100$ мкм, где a – диаметр частиц силикагеля, мкм, $W = 4$ м/с), от 80 до 87 % ($70 < a < 100$ мкм, $W = 8$ м/с), от 79 до 91 % ($60 < a < 100$ мкм, $W = 12$ м/с), от 82 до 92 % ($55 < a < 100$ мкм, $W = 16$ м/с). Можно отметить, что крупность граничного зерна при скорости газозвеси на входе в аппарат W , равной 4, 8, 12 и 16 м/с имеет размер 75, 55, 45 и 35 мкм соответственно (рис. 2).

Эффективность статического мультивихревого классификатора с двумя изогнутыми кольцевыми пластинами составляет до 11% ($a < 35$ мкм, $W = 4$ м/с), до 7% ($a < 35$ мкм, $W = 8$ м/с), до 9% ($a < 35$ мкм, $W = 12$ м/с), до 15% ($a < 35$ мкм, $W = 16$ м/с). Аналогично результатам по классификатору без изогнутых кольцевых пластин (рис. 2) с увеличением размеров частиц в некотором небольшом диапазоне происходит резкий рост эф-

фективности аппарата, и далее она растет постепенно без резких скачков. Эффективность классификатора составляет от 72 до 90 % ($55 < a < 100$ мкм, $W = 4$ м/с), от 81 до 93 % ($55 < a < 100$ мкм, $W = 8$ м/с), от 80 до 94 % ($50 < a < 100$ мкм, $W = 12$ м/с), от 80 до 96 % ($45 < a < 100$ мкм, $W = 16$ м/с) (рис. 3).

Эффективность улавливания частиц классификатором с тремя изогнутыми кольцевыми пластинами (рис. 3) существенным образом не отличается от результатов, полученных для аппарата с двумя пластинами (рис. 2). Она составляет до 10% при условии, что $a < 35$ мкм, $W = 4$ м/с, до 9% при $a < 35$ мкм, $W = 8$ м/с, до 11% при $a < 35$ мкм, $W = 12$ м/с, до 15% при $a < 35$ мкм, $W = 16$ м/с. Как было отмечено ранее при описании двух предыдущих графиков (рис. 2, 3) далее идет резкий рост эффективности, после чего она увеличивается монотонно без резких скачков. Эффективность классификатора составляет от 72 до 91% (при размере частиц $55 < a < 100$ мкм, $W = 4$ м/с), от 81 до 92 % (при $55 < a < 100$ мкм, $W = 8$ м/с), от 82 до 94 % (при $50 < a < 100$ мкм, $W = 12$ м/с), от 80 до 96 % (при $45 < a < 100$ мкм, $W = 16$ м/с) (рис. 4).

Наличие изогнутых кольцевых пластин в классификаторе практически не влияет на его аэродинамическое сопротивление. Установлено, что при входной скорости газовзвеси в аппарат от 4 до 16 м/с потери давления в классификаторе составляют от 128 до 2111 Па для модели без изогнутых кольцевых пластин, от 131 до 2230 Па для модели с двумя изогнутыми кольцевыми пластинами и от 141 до 2230 Па для модели с тремя изогнутыми кольцевыми пластинами (рис. 5).

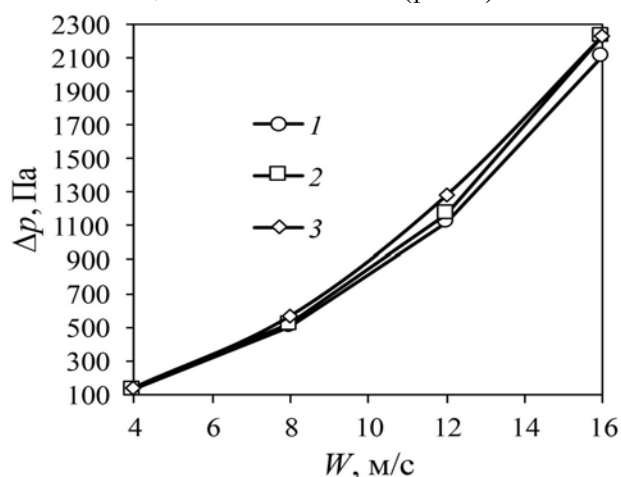


Рис. 5. Потери давления в мультивихревом классификаторе от скорости газа на входе в него: 1 – без изогнутых пластин; 2 – с двумя изогнутыми кольцевыми пластинами; 3 – с тремя изогнутыми кольцевыми пластинами

Таким образом, статический мультивихревой классификатор без изогнутых кольцевых пластин является предпочтительнее аппаратов с их наличием, т.к. фракции частиц после разделения

являются более «чистыми», т.е. с меньшими объемными концентрациями частиц иных размеров. Это вызвано возникновением дополнительной турбулентности восходящего газового потока, которая появляется вследствие обтекания изогнутых кольцевых пластин и частичного затекания потока в них. В результате хаотичный поток подхватывает частицы при их сепарации из газа. В случае классификатора без изогнутых кольцевых пластин восходящий поток газа меньшим образом влияет на повторный унос уловленных частиц. Вероятнее всего, при упорядочивании всех потоков в аппарате создается большее количество транспортных каналов²⁵, т.е. некоторых продольных областей небольшого размера с отрицательными или около нулевыми осевыми скоростями газа, при попадании в которые частицы уносятся в бункер классификатора. Возникновение более турбулизированного восходящего потока часть этих транспортных каналов разрушает, что и приводит к ухудшению фракционирования. При этом турбулизация потока не существенна, т.к. аэродинамическое сопротивление возрастает не более чем на 9%.

Статический мультивихревой классификатор с высокой эффективностью позволяет фракционировать частицы по крупности граничного зерна равной 35, 45, 55 и 75 мкм, может найти широкое применение при производстве катализаторов и адсорбентов для химической, горнодобывающей, пищевой и фармацевтической промышленности.

Наличие изогнутых кольцевых пластин в классификаторе приводит к ухудшению фракционирования частиц вследствие возникновения излишней турбулизации восходящего потока, которая разрушает часть транспортных каналов, способствующих переносу отсепарированных частиц из газа в бункер аппарата.

Наличие изогнутых кольцевых пластин в классификаторе практически не влияет на его аэродинамическое сопротивление. Максимальная разница составила 9%.

Потери давления в статическом мультивихревом классификаторе без пластин составляют от 128 до 2111 Па при скорости на входе в аппарат от 4 до 16 м/с. При наличии двух и трех пластин потери давления изменяются от 131 до 2230 Па и от 141 до 2230 Па соответственно при скорости на входе в аппарат в диапазоне от 4 до 16 м/с.

Дальнейшие исследования будут направлены на повышение эффективности улавливания частиц, размер которых больше крупности граничного зерна для соответствующей скорости газовзвеси, т.е. эффективность при ее резком росте должна стремиться к 100%, чтобы обеспечить высокую селективность протекаемого процесса.

Литература

1. Videira-Quintela D., Martin O., Montalvo G. Emerging opportunities of silica-based materials within the food industry // *Microchemical Journal*.– 2021.– V.167.– P.106318.
2. Zhang D., Cai H., Su Y., Sun W., Yang D., Ozin G.A. Silica samurai: Aristocrat of energy and environmental catalysis // *Chem Catalysis*.– 2022.– V.2, №8.– Pp. 1893-1918.
3. Ayegba C.O., Makinde T., Obigwa P., Oriajogun J. Production of Silica Gel from Clay // *International Journal of Materials and Chemistry*.– 2015.– V.5, №6.– Pp.123-126.
4. Климов В.В., Абдрахимов В.З., Ковков И.В. Фазовые превращения, протекающие при обжиге самарских легкоплавких глин различного химико-минералогического состава // *Баш. хим. ж.*– 2008.– Т.15, №3.– С.128-132.
5. Мамонтов Г.В., Евдокимова Е.В., Савельева А.С. Силикагель – сорбент и носитель катализаторов: совершенствование технологий и поиск альтернативных путей производства // *Катализ в промышленности*.– 2022.– Т.22, №6.– С. 6-15.
6. Кутищева Е.С., Усольцева И.О., Передерин Ю.В. Способы получения высокодисперсного диоксида кремния // *Ползуновский вестник*.– 2021.– №2.– С.188-193.
7. Shan H., Zhou X., Jiang H., Hu Y., Jiang H., Li C. Synthesis of silica powder with high pore volume by skeleton reinforcement // *Chinese Journal of Chemical Engineering*.– 2022.– V.42.– Pp.219-226.
8. Зинуров В.Э., Дмитриев А.В., Дмитриева О.С., Моисеева К.С. Промышленные испытания фракционирования сыпучего материала в мультивихревом классификаторе-сепараторе // *Вестник технологического университета*.– 2022.– Т.25, №4.– С.58-63.
9. Лисица А.В. Дробление и измельчение рудных и нерудных материалов свободным ударом в центробежно-ударных дробилках и мельницах // *Тяжелое машиностроение*.– 2005.– №7.– С.40-42.
10. Солодовников Д.Н., Ханин С.Н., Воронов В.П. Возможности повышения эффективности процесса измельчения цементного клинкера в трубной мельнице // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*.– 2009.– №1.– С.76-79.
11. Вайтехович П.Е., Семененко Д.В. Эффективность измельчения в горизонтальной планетарной мельнице // *Химическая промышленность сегодня*.– 2012.– №8.– С.49-53.
12. Гарабазхиу А.А., Мурог В.Ю. Физическое моделирование процессов измельчения и классификации сыпучих материалов в роторноцентробежной мельнице // *Химическая промышленность*.– 2004.– №2.– С.36-45.
13. Косарев Н.П., Макаров В.Н., Угольников А.В., Макаров Н.В., Лифанов А.В. Эффективный способ гидровихревой классификации тонкодисперсных техногенных минеральных отходов в горно-металлургическом комплексе // *Вестник ПНИПУ Геология. Нефтегазовое дело*.– 2019.– Т.19, №4.– С.388-400.
14. Yu C., Pu K., Geng R., Qiao D., Lin D., Xu N., Wang X., Li J., Gong S., Zhou Q. Comparison of flip-flow screen and circular vibrating screen vibratory sieving processes for sticky fine particles // *Minerals Engineering*.– 2022.– V.187.– P.107791.

References

1. Videira-Quintela D., Martin O., Montalvo G. [Emerging opportunities of silica-based materials within the food industry]. *Microchemical Journal*, 2021, vol.167, p.106318.
2. Zhang D., Cai H., Su Y., Sun W., Yang D., Ozin G.A. [Silica samurai: Aristocrat of energy and environmental catalysis]. *Chem Catalysis*, 2022, vol.2, no.8, pp.1893-1918.
3. Ayegba C.O., Makinde T., Obigwa P., Oriajogun J. [Production of Silica Gel from Clay]. *International Journal of Materials and Chemistry*, 2015, vol.5, no.6, pp.123-126.
4. Klimov V.V., Abdrahimov V.Z., Kovkov I.V. *Fazovye prevrashheniya, protekayushhie pri obzhige samarskikh legkoplavkikh glin razlichnogo khimiko-mineralogicheskogo sostava* [Phase transformations occurring during the firing of Samara low-melting clays of various chemical and mineralogical composition]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2008, vol.15, no.3, pp.128-132.
5. Mamontov G.V., Evdokimova E.V., Savel'eva A.S. *Silikagel' – sorbent i nositel' katalizatorov: sovershenstvovanie tekhnologiy i poisk al'ternativnykh putey proizvodstva* [Silica gel – sorbent and carrier of catalysts: improvement of technologies and search for alternative ways of production]. *Kataliz v promyshlennosti* [Catalysis in industry], 2022, vol.22, no.6, pp.6-15.
6. Kutishheva E.S., Usol'tseva I.O., Perederin Yu.V. *Sposoby polucheniya vysokodispersnogo dioksida kremniya* [Methods for obtaining highly dispersed silicon dioxide]. *Polzunovskiy vestnik* [Polzunov Bulletin], 2021, no.2, pp.188-193.
7. Shan H., Zhou X., Jiang H., Hu Y., Jiang H., Li C. [Synthesis of silica powder with high pore volume by skeleton reinforcement]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2022, vol.42, pp.219-226.
8. Zinurov V.E., Dmitriev A.V., Dmitrieva O.S., Moiseeva K.S. *Promyshlennyye ispytaniya fraktsionirovaniya syuchego materiala v mul'tivihrevom klassifikatore-separatore* [Industrial testing of bulk material fractionation in a multivortex classifier-separator]. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2022, vol.25, no.4, pp.58-63.
9. Lisitsa A.V. *Droblenie i izmel'chenie rudnykh i nerudnykh materialov svobodnym udarom v tsentrobezhno-udarnykh drobilkakh i mel'nitsakh* [Crushing and grinding of ore and non-metallic materials by free impact in centrifugal impact crushers and mills]. *Tyazheloe mashinostroyeniye* [Heavy Engineering], 2005, no.7, pp.40-42.
10. Solodovnikov D.N., Khanin S.N., Voronov V.P. *Vozmozhnosti povysheniya effektivnosti protsesssa izmel'cheniya cementnogo klinkera v trubnoymel'nitse* [Possibilities of improving the efficiency of the process of grinding cement clinker in a pipe mill]. *Vestnik BelGTU im. V.G. Shukhova* [Bulletin of the Belgorod State Technological University named V.G. Shukhov], 2009, no.1, pp.76-79.
11. Vajtechovich P.E., Semenenko D.V. *Effektivnost' izmel'cheniya v gorizont'al'noy planetarnoy mel'nitse* [Grinding efficiency in a horizontal planetary mill]. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya* [Chemical industry today], 2012, no.8, pp.49-53.
12. Garabazhiu A.A., Murog V.Yu. *Fizicheskoe modelirovaniye protsessov izmel'cheniya i klassifikatsii syuchih materialov v rotatsionnoy mel'nitse* [Physical modeling of the processes of grinding and classification of bulk materials in a rotary centrifugal mill]. *Khimicheskaya promyshlennost'* [Chemical industry], 2004, no.2, pp.36-45.

15. Фалько А.Л., Кривошея А.В., Чернышева Е.А., Щербаков В.Ю. Повышение производительности ситовых барабанных классификаторов // Вестник Донского государственного аграрного университета. – 2015. – №4-1(18). – С. 54-61.
16. Мизонов В.Е., Ушаков С.Г., Барочкин Е.В. Аэродинамическая классификация порошков. – Иваново: ИГЭУ им. В.И. Ленина, 2014. – 260 с.
17. Rotich N., Tuunila R., Louhi-Kultanen M. Empirical study on the effects of screen inclination and feed loading on size classification of solids by gravity // *Minerals Engineering*. – 2015. – V.70. – Pp.162-169.
18. Sun Z., Sun G., Peng P., Liu Q., Yu X. A new static cyclonic classifier: Flow characteristics, performance evaluation and industrial applications // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2019. – V.145. – Pp.141-149.
19. Guizani R., Mhiri H., Bournot P. Effects of the geometry of fine powder outlet on pressure drop and separation performances for dynamic separators // *Powder Technology*. – 2017. – V.314. – Pp. 599-607.
20. Киркор М.А., Бондарев Р.А. Исследование гидравлического сопротивления центробежного классификатора с криволинейными лопатками // *Техника и технология пищевых производств*. – 2016. – №2(41). – С.101-107.
21. Рыбалко Р.И., Кралин А.К. Исследование рабочих процессов аэродинамической классификации сыпучих материалов в двухстадийном сепараторе // *Современное промышленное и гражданское строительство*. – 2016. – Т.12, №2. – С.59-69.
22. Капустин Ф.Л., Пономарев В.Б. Получение обогащенного песка из отсевов дробления горных пород на пневматическом классификаторе // *Обогащение руд*. – 2016. – Т.364, №4. – С. 56-60.
23. Пат. №207306 РФ. Пылеуловитель-классификатор с коническим корпусом / Зинуров В.Э., Бадретдинова Г.Р., Дмитриев А.В., Дмитриева О.С., Мадышев И.Н. // *Изобретения. Полезные модели*. – 2021. – №30.
24. Zinurov V.E., Kharkov V.V., Madyshev I.N. Numerical simulation of pressure loss in a classifier with coaxial pipes // *Mining Informational and Analytical Bulletin*. – 2022. – V.10-1. – Pp.173-181.
25. Zinurov V.E., Kharkov V.V., Pankratov E.V., Dmitriev A.V. Numerical Study of Vortex Flow in a Classifier with Coaxial Tubes // *International Journal of Engineering and Technology Innovation*. – 2022. – V.12, №4. – Pp.336-346.
13. Kosarev N.P., Makarov V.N., Ugol'nikov A.V., Makarov N.V., Lifanov A.V. *Effektivnyi sposob gidrovikhrevoy klassifikatsii tonkodispersnykh tehnogennykh mineral'nykh otkhodov v gorno-metallurgicheskom komplekse* [Efficient method of hydrovortex classification of finely dispersed technogenic mineral waste in the mining and metallurgical complex]. *Vestnik PNIPU Geologiya. Neftegazovoe delo* [Bulletin of PNIPU Geology. Oil and gas business], 2019, vol.19, no.4, pp.388-400.
14. Yu C., Pu K., Geng R., Qiao D., Lin D., Xu N., Wang X., Li J., Gong S., Zhou Q. [Comparison of flip-flow screen and circular vibrating screen vibratory sieving processes for sticky fine particles]. *Minerals Engineering*, 2022, vol.187, pp.107791.
15. Fal'ko A.L., Kryvosheya A.V., Chernysheva E.A., Shherbakov V.Yu. *Povyshenie proizvoditel'nosti sitovykh barabannykh klassifikatorov* [Improving the performance of sieve drum classifiers]. *Vestnik Donskogo gosudarst. agrarnogo universiteta* [Bulletin of the Don State Agrarian University], 2015, no.4-1(18), pp.54-61.
16. Mizonov V.E., Ushakov S.G., Barochkin E.V. *Aerodinamicheskaya klassifikatsiya poroshkov* [Aerodynamic classification of powders]. *Ivanovo: IGEU im. V.I. Lenina Publ.*, 2014, 260 p.
17. Rotich N., Tuunila R., Louhi-Kultanen M. [Empirical study on the effects of screen inclination and feed loading on size classification of solids by gravity]. *Minerals Engineering*, 2015, vol.70, pp.162-169.
18. Sun Z., Sun G., Peng P., Liu Q., Yu X. [A new static cyclonic classifier: Flow characteristics, performance evaluation and industrial applications]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2019, vol.145, pp.141-149.
19. Guizani R., Mhiri H., Bournot P. [Effects of the geometry of fine powder outlet on pressure drop and separation performances for dynamic separators]. *Powder Technology*, 2017, vol.314, pp.599-607.
20. Kirkor M.A., Bondarev R.A. *Issledovanie gidravlicheskogo soprotivleniya centrobezhnogo klassifikatora s krivolinейnymi lopatkami* [Investigation of the hydraulic resistance of a centrifugal classifier with curved blades]. *Tekhnika i tehnologiya pishhevykh proizvodstv* [Technique and technology of food production], 2016, no.2(41), pp.101-107.
21. Rybalko R.I., Kralin A.K. *Issledovanie raboichikh protsessov aerodinamicheskoy klassifikatsii syupuchikh materialov v dvuhstadiynom separatore* [Study of working processes of aerodynamic classification of bulk materials in a two-stage separator]. *Sovremennoe promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo* [Modern industrial and civil construction], 2016, vol.12, no.2, pp.59-69.
22. Kapustin F.L., Ponomarev V.B. *Poluchenie obogashhenogo peska iz otsefov drobleniya gornyykh porod na pnevmaticheskoy klassifikatore* [Obtaining enriched sand from screenings of crushing rocks on a pneumatic classifier]. *Obogashhenie rud* [Enrichment of ore], 2016, vol.364, no.4, pp.56-60.
23. Zinurov V.E., Badretdinova G.R., Dmitriev A.V., Dmitrieva O.S., Madyshev I.N. *Pyleulovitel'-klassifikator s konicheskoy korpusom* [Dust-classifier with a conical body]. Patent RF no.207306, 2021.
24. Zinurov V.E., Kharkov V.V., Madyshev I.N. [Numerical simulation of pressure loss in a classifier with coaxial pipes]. *Mining Informational and Analytical Bulletin*, 2022, vol.10-1, pp.173-181.
25. Zinurov V.E., Kharkov V.V., Pankratov E.V., Dmitriev A.V. [Numerical Study of Vortex Flow in a Classifier with Coaxial Tubes]. *International Journal of Engineering and Technology Innovation*, 2022, vol.12, no.4, pp.336-346.

Т. В. Шулаева (к.т.н., доц.), С. В. Лапонов (к.т.н., доц.),
Н. С. Шулаев (д.т.н., проф.), С. П. Иванов (д.т.н., доц., зав.каф.)

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ЭКСТРУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ УЛЬТРАЗВУКОВЫМИ КОЛЕБАНИЯМИ

Уфимский государственный нефтяной технический университет, филиал в г.Стерлитамаке,
кафедра «Оборудование нефтехимических заводов»
453110, г. Стерлитамак, пр. Октября, 2; e-mail.: isp-777@yandex.ru

T. V. Shulaeva, S. V. Laponov, N. S. Shulaev, S. P. Ivanov

INTENSIFICATION OF EXTRUSION PROCESSES BY ULTRASONIC VIBRATIONS

Ufa State Petroleum Technological University, Branch in the Sterlitamak
2, Prospekt Oktyabrya Str., 453118, Sterlitamak, Russia; e-mail: isp-777@yandex.ru

Рассматриваются закономерности течения аномально вязких жидкостей, на примере расплавов полимеров, под воздействием ультразвукового излучения. С учетом глубины поглощения излучения определена производительность цилиндрического канала экструзионной установки. Показано, что реализуется «вухслойная» модель течения. Область расплава полимера, на который воздействует ультразвуковое излучение, характеризуется пониженной вязкостью, позволяющей уменьшить силы сопротивления. Предлагаемый способ воздействия ультразвукового излучения на расплав полимера повышает производительность технологического оборудования и улучшает качество товарных изделий.

Ключевые слова: расплав полимера; тензор; течение полимера; ультразвуковое излучение; упруго-вязкие жидкости; цилиндрический канал; экструзия; экструдат.

Использование излучений различной природы (СВЧ, ультразвуковое и др.) в производстве и переработке полимеров является актуальной задачей, так как ее решение способствует уменьшению энергозатрат, увеличению производительности технологического оборудования и повышению качества товарной продукции¹⁻⁵. В частности, воздействие ультразвукового излучения на расплав полимера приводит к снижению динамической вязкости, что позволяет повысить эффективность функционирования формирующего оборудования. Для внедрения предлагаемого метода интенсификации технологического процесса формования, основанного на воздействии ультразвукового излучения на расплав полимера, необходи-

The regularities of the flow of anomalously viscous liquids are considered, using the example of polymer melts, under the influence of ultrasonic radiation. Taking into account the depth of radiation absorption, the productivity of the cylindrical channel of the extrusion unit was determined. It is shown that a "two-layer" flow model is implemented. The area of the polymer melt, which is affected by ultrasonic radiation, is characterized by a reduced viscosity, which allows to reduce the resistance forces. The proposed method of exposure to ultrasonic radiation on the polymer melt increases the productivity of technological equipment and improves the quality of commercial products.

Key words: cylindrical channel; elastic-viscous liquids; extrudate; extrusion; polymer flow; polymer melt; tensor; ultrasonic radiation.

ма разработка методов расчета производительности оборудования с учетом влияния ультразвуковых колебаний на динамику процесса. В представленной работе приводится метод расчета расходных характеристик в процессе экструзии расплавов полимеров при воздействии на расплав ультразвуковых колебаний. Рассматривается течение аномально-вязкой жидкости в цилиндрическом канале, ось z цилиндрической системы координат совпадает с осью симметрии канала. Вводятся следующие допущения:

1. Скорости поперечных потоков расплава полимера в канале пренебрежимо малы по сравнению с продольными.

2. Жидкость несжимаема и описывается реологическим законом

Дата поступления 18.05.23

$$\frac{1}{\mu} = \varphi = f(\tau^2),$$

где μ – динамическая вязкость;
 φ – текучесть полимера;
 $\tau = \tau_{rz}$ – напряжение сдвига.

3. Скольжение по стенке канала отсутствует, т.е. $V_z(r=R) = 0$, при этом напряжение сдвига принимает максимальное значение $\tau_{rz}(r=R) = \tau_0$;

4. Процесс течения развитый, установившийся, ламинарный, изотермический.

С учетом принятых допущений уравнение движения неньютоновской жидкости в цилиндрическом канале имеет вид ⁶:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial(r\tau_{rz})}{\partial r} = \frac{\Delta P}{L}, \quad (1)$$

где $\Delta P = P_1 - P_2$;
 $P_{1,2}$ – давления на входе и выходе канала;
 L – длина канала;
 r – радиальная координата $0 < r \leq R$;
 R – радиус канала.

Введем обозначение $\Delta P_L = \Delta P/L$ – перепад давления на единицу длины канала, индексы у компонентом тензора напряжений $\tau_{rz} = \tau$ будем опускать. Из решения уравнения (1) следует:

$$\tau = \Delta P_L \frac{r}{2} \quad (2)$$

при $0 < r \leq R$.

Для упруго-вязких жидкостей, какими являются расплавы полимеров, зависимость эффективной вязкости от частоты ультразвуковых колебаний определяется соотношением ⁶:

$$\eta(\omega) = \frac{\eta}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (3)$$

где η – эффективная вязкость;
 ω – круговая частота колебаний;
 $\tau = \eta/E$ – время запаздывания;
 E – модуль упругости расплава полимера.

При распространении ультразвукового излучения в расплаве полимера из-за диссипативных процессов происходит уменьшение амплитуды волны, при этом коэффициент поглощения определяется параметрами среды и частотой колебаний

$$\alpha(r) = A_0 e^{-\alpha r} \quad (4)$$

$$\alpha = \omega \left(\frac{\rho}{E} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{(1 + \omega^2 \tau^2)^{\frac{1}{2}} - 1}{2(1 + \omega^2 \tau^2)} \right]^{\frac{1}{2}},$$

где ρ – плотность полимера.

В случае относительно высоких значений сил вязкого трения, когда $\omega\tau \gg 1$, последнее соотношение принимает вид:

$$\alpha = \left(\frac{\omega\rho}{2\eta} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (5)$$

Характерная глубина проникновений ультразвуковых волн в расплав полимера определяется как $\delta \equiv \frac{1}{\alpha}$ и в области частот $\omega \equiv 4\pi \cdot 10^4$ рад/с ($\nu = 20$ кГц) для типичных параметров расплавов промышленных полимеров ($\mu \approx 10^2$ Па·с, $\rho \approx 700$ – 800 кг/м³) составляет $\delta \sim 10^{-3} \dots 10^{-4}$ м, что значительно меньше поперечных размеров формирующих каналов. Следовательно, не вся масса, а только ее часть, непосредственно прилегающая к стенке, подвергается ультразвуковому воздействию. Следовательно, для расчета расходных характеристик формирующих каналов будем представлять поток расплава состоящий из двух зон. Внешняя часть потока толщиной δ имеет пониженную, из-за ультразвукового излучения, вязкость $\eta(\omega)$, внутреннее ядро потока радиуса $R_1 = R_0 - \delta$, где R_0 – радиус канала имеет вязкость независимую от частоты, так как ультразвуковые излучения в эту область расплава не проникают (рис. 1).

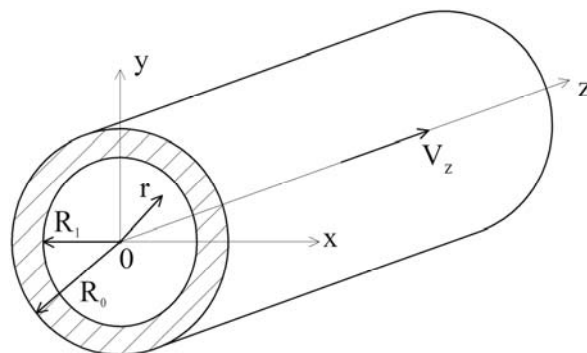


Рис. 1. Схема течения расплава полимера в цилиндрическом канале при воздействии УЗ-колебаний

В соответствии с предложенной моделью уравнения для определения градиентов продольной скорости потока расплава полимера, принимают вид

$$\begin{cases} \frac{dV_z}{dr} = \varphi_1 \tau & \begin{cases} 0 < r < R_1 \\ R_2 < r \leq R_0 \end{cases} \\ \frac{dV'_z}{dr} = \varphi_2 \tau & \end{cases}, \quad (6)$$

где φ_1 и φ_2 – текучесть расплава полимера во внутренней и внешней областях, определяемые следующими реологическими законами:

$$\begin{cases} \varphi_1 = \varphi_0 + \alpha_1 \tau^2 \\ \varphi_2 = \varphi'_0 + \alpha'_1 \tau^2 \end{cases} \quad (7)$$

где φ_0 и φ'_0 – наименьшая текучесть расплава полимера для внутреннего и внешнего слоев, соответственно; α_1 и α'_1 – коэффициенты учитывающие зависимость текучести от напряжения сдвига определяемые экспериментально.

Реологические уравнения состояния (7) с учетом соотношения (2) принимают вид

$$\begin{cases} \varphi_1 = \varphi_0 + \alpha_1 \left(\frac{\Delta P_L}{2} \right)^2 r^2 \\ \varphi_2 = \varphi'_0 + \alpha'_1 \left(\frac{\Delta P_L}{2} \right)^2 r^2 \end{cases} \quad (8)$$

Полученная зависимость $\varphi_{1,2}(r)$ позволяет определить скорости движения расплава во внутренней и внешней областях

$$V_z = \frac{\Delta P}{4} \left\{ \varphi_0 (R_1^2 - r^2) + \frac{\alpha_1}{2} \left(\frac{\Delta P}{2} \right)^2 (R_1^4 - r^4) + \right. \\ \left. + (R_0^2 - R_1^2) \varphi'_0 + \frac{\alpha'_1}{2} \left(\frac{\Delta P}{2} \right)^2 (R_0^4 - R_1^4) \right\} \quad (9)$$

$$0 < r \leq R_1$$

$$V'_z = \frac{\Delta P}{4} \left[\varphi'_0 (R_0^2 - r^2) + \frac{\alpha'_1}{2} \left(\frac{\Delta P}{2} \right)^2 (R_0^4 - r^4) \right], \quad (10)$$

$$R < r \leq R_0.$$

Как видно из приведенных соотношений профиль скорости в канале определяется реологическими параметрами и частотой УЗ колебаний и отличается от квадратичной зависимости от радиальной координаты характерной для ньютоновских жидкостей.

Соотношения (9) и (10) позволяют определить расход расплава полимера для двухслойной модели как сумму расходов центральной и периферийной частей потока

$$q = q_1 (r \leq R_1) + q_2 (R_1 < r \leq R_0) = \\ = 2\pi \int_0^{R_1} V_z r dr + 2\pi \int_{R_1}^{R_0} V'_z r dr; \\ q_1 = \frac{\pi R_1^2 \Delta P}{4} \left[\frac{\varphi_0 R_1^2}{2} + \frac{\alpha_1}{3} \left(\frac{\Delta P}{2} \right)^2 R_1^4 + \right. \\ \left. + \varphi'_0 (R_0^2 - R_1^2) + \frac{\alpha'_1}{3} \left(\frac{\Delta P}{2} \right)^2 (R_0^4 - R_1^4) \right]; \quad (11)$$

$$q_2 = \frac{\pi (R_0^2 - R_1^2) \Delta P}{8} \left[(R_0^2 + R_1^2) \varphi'_0 + \frac{\alpha'_1}{3} \left(\frac{\Delta P}{2} \right)^2 (R_0^4 + 2R_1^4) \right]. \quad (12)$$

Как видно из последних соотношений, расход расплава полимера пропорционален площади сечения центральной и периферийной частей потока и зависит от частоты УЗ колебаний. Учитывая, что текучесть расплава полимера в области проникновения УЗ излучения возрастает $\varphi' = \varphi(1 + \omega^2 \tau^2)$, можно определить зависимость расходной характеристики от частоты ω .

$$q = \frac{\pi R_0^2 \Delta P}{4} \left\{ \frac{R_1^2}{R_0^2} \left[\frac{\varphi_0 R_1^2}{2} + \frac{\alpha_1}{3} \left(\frac{\Delta P}{2} \right)^2 R_1^4 + \right. \right. \\ \left. \left. + \varphi_0 (1 + \omega^2 \tau^2) (R_0^2 - R_1^2) + \frac{\alpha'_1}{2} \left(\frac{\Delta P}{2} \right)^2 (R_0^4 - R_1^4) \right] + \right. \\ \left. + \frac{R_0^2 - R_1^2}{2 R_0^2} \left[\varphi_0 (1 + \omega^2 \tau^2) (R_0^2 + R_1^2) + \frac{\alpha'_1}{3} \left(\frac{\Delta P}{2} \right)^2 (R_0^4 + 2R_1^4) \right] \right\} \quad (13)$$

Из приведенного соотношения следует, что воздействие УЗ излучения на полимер приводит, при заданном перепаде давления, к увеличению расхода, а, следовательно, и производительности и зависит от глубины зоны воздействия УЗ колебаний $\delta = R_0 - R_1$. Как следует из экспериментальных данных ² (рис. 2), воздействие ультразвукового излучения приводит к существенному увеличению объемного расхода расплава полимера при заданном значении перепада давлений, что делает энергетически целесообразным предлагаемый способ интенсификации процесса экструзии.

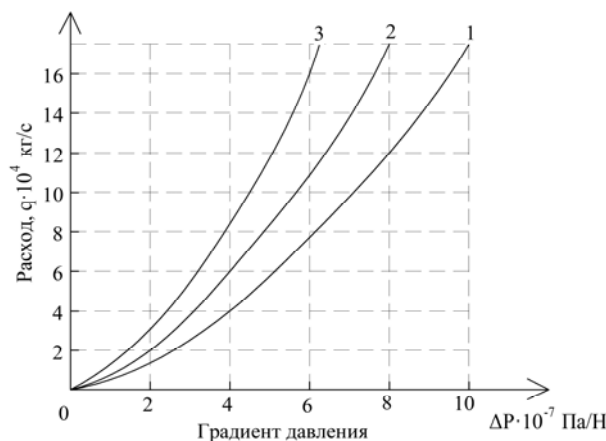


Рис. 2. Зависимость расхода расплава полимера:
1 – без УЗК; 2 – 18.5 кГц; 3 – 21.5 кГц

Таким образом, приведенный метод расчета расходных характеристик процесса экструзии расплавов полимеров, на который воздействует ультразвуковое излучение, может использоваться при проектировании экструзионной аппаратуры конкретных технологических установок.

Литература

1. Мейсон Т. Химия и ультразвук. – М.: Мир, 1993. – 190 с.
2. Бондарь К.Е., Шулаев Н.С., Ибрагимов И.Г., Иванов О.С., Иванов С.П. Контактные устройства из полимерных материалов для тепломассообменных процессов. – Уфа: Издательство УГНТУ, 2016. – 142 с.
3. Shulaev N.S., Suleimanov D.F. Technology of changing the characteristics on insulating materials based on polyvinyl chloride under the influence of microwave radiation // *Science of Europe*. – 2017. – V.2, №13. – Pp. 94-97.
4. Шулаев Н.С., Абакачева Е.М., Сулейманов Д.Ф. Исследование физико-механических свойств полимерных материалов, модифицированных в электромагнитном поле СВЧ диапазона // *Бутлеровские сообщения*. – 2011. – Т.24, №1. – С.95-98.
5. Кирш И.А., Чалых Т.И., Ананьев В.В., Зайков Г.Е. Модификация свойств биodeградируемых полимерных композиций при воздействии ультразвука на их свойства // *Вестник технологического университета*. – 2015. – Т.18, №9. – С.74-77.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: Т. VI Гидродинамика. – М.: Наука, 1988. – 736 с.

References

1. Meyson T. *Khimiya i ul'trazvuk* [Chemistry and ultrasound]. Moscow, Mir Publ., 1993, 190 p.
2. Bondar K.E., Shulaev N.S., Ibragimov I.G., Ivanov O.S., Ivanov S.P. *Kontaktnyye ustroystva iz polimernykh materialov dlya teplomassoobmennyykh protsessov* [Contact devices made of polymeric materials for heat and mass transfer processes]. Ufa, USPTU Publ., 2016, 142 p.
3. Shulaev N.S., Suleimanov D.F. [Technology of changing the characteristics on insulating materials based on polyvinyl chloride under the influence of microwave radiation]. *Science of Europe*, 2017, vol.2, no.13, pp.94-97.
4. Shulayev N.S., Abakacheva E.M., Suleymanov D.F. *Issledovaniye fiziko-mekhanicheskikh svoystv polimernykh materialov, modifitsirovannykh v elektromagnitnom pole SVCH diapazona* [Study of the physical and mechanical properties of polymeric materials modified in the electromagnetic field of the microwave range]. *Butlerovskkiye soobshcheniya* [Butlerov Communications], 2011, vol.24, no.1, pp.95-98.
5. Kirsh I.A., Chalykh T.I., Ananiev V.V., Zaykov G.E. *Modifikatsiya svoystv biodegradiruyemykh polimernykh kompozitsiy pri vozdeystvii ul'trazvuka na ikh svoystva* [Modification of the properties of biodegradable polymer compositions when exposed to ultrasound on their properties]. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2015, vol.18, no.9, pp.74-77.
6. Landau L.D., Lifshits E.M. *Teoreticheskaya fizika: T. VI Gidrodinamika* [Theoretical Physics. V. VI Hydrodynamics]. Moscow, Nauka Publ., 1988, 736 p.

А. Р. Валеев (асп.), С. К. Чуракова (д.т.н., проф.), К. А. Муллабаев (асп.)

АНАЛИЗ КОНСТРУКТИВНОГО ОФОРМЛЕНИЯ ТРУБЧАТЫХ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЕЙ С ЦЕЛЮ ПОВЫШЕНИЯ РАВНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра нефтехимии и химической технологии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: spestersnape@gmail.com

A. R. Valeev, S. K. Churakova, K. A. Mullabaev

ANALYSIS OF THE DESIGN OF TUBULAR DISTRIBUTORS IN ORDER TO INCREASE THE UNIFORMITY OF DISTRIBUTION OF THE LIQUID PHASE

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

Рассмотрены некоторые варианты конструктивного оформления трубчатых распределителей жидкой фазы. Методами CFD-моделирования проведена оценка равномерности распределения жидкой фазы и выполнен сравнительный анализ эффективности различных вариантов распределительных устройств. В ходе CFD-анализа показано, что применение боковых трубок переменного диаметра, а также отглушение торцов боковых трубок в трубчатом распределителе позволяет увеличить равномерность распределения жидкой фазы, обеспечивая эффективную работу контактных устройств массообменных аппаратов.

Ключевые слова: CFD-анализ; оптимизация; отверстие; проектирование; распределение потоков; распределительное устройство; функция эффективности распределения.

Равномерное распределение жидкости является важным фактором, который обеспечивает эффективную работу контактных устройств массообменных аппаратов. В случае низкой эффективности распределителей жидкости на контактных устройствах возможно появление областей с локальным пересыханием, что приводит к выведению таких областей из процесса массообмена, а также снижает срок службы контактного устрой-

ства. Целью настоящей работы было изучение эффективности распределения жидкости трубчатыми распределителями при помощи методов CFD-анализа, а также с применением CAD-систем¹.

Key words: CFD-analysis; design; distribution device; distribution efficiency function; flow distribution; optimization; orifice.

Методология расчетного исследования

В программе SolidWorks были построены 3D-модели трубчатых распределителей жидкости. Общий вид базовой конфигурации представлен на рис. 1.

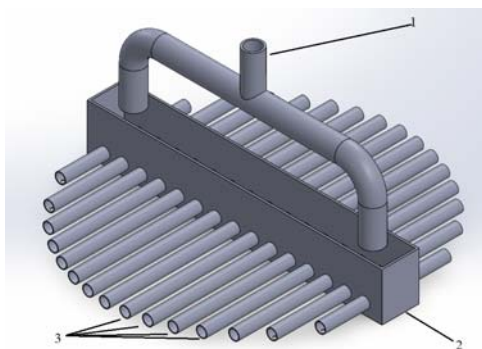


Рис. 1. 3D-модель базовой конфигурации трубчатого распределителя жидкости: 1 – входной коллектор; 2 – «корыто»; 3 – оросительные трубки

Расчет проводился в среде ANSYS CFX в стационарной постановке. Основные параметры модели представлены в табл. 1. В качестве результатов CFD-моделирования были получены данные о скорости потоков сплошной и дисперсной фаз, а также объемная доля дисперсной фазы в каждой точке расчетной области.

Таблица 1

Основные параметры расчетной модели

Параметр	Значение
Диаметр колонны, мм	800
Диаметр трубок, мм	25
Постоянный диаметр отверстий, мм	5
Шаг между отверстиями, мм	40
Количество трубок:	
- с 3 отверстиями	2
- с 4 отверстиями	2
- с 6 отверстиями	2
- с 7 отверстиями	4
- с 8 отверстиями	5
Итого отверстий	94
Дисперсная фаза	Вода
Температура, °C	25
Общий расход дисперсной фазы, м³/с	0.005
Расход через одно отверстие, м³/с	$2.66 \cdot 10^{-5}$
Сплошная фаза	Воздух
Температура, °C	25
Расход сплошной фазы, м³/ч	3620

Методика оценки эффективности распределения дисперсной фазы рассмотрена в работе ². Функция эффективности распределения для капель дисперсной фазы $\Phi(v_\phi)$ рассчитывается по формуле:

$$\Phi(v_\phi) = \frac{1}{1 + \sigma_\phi / \bar{\phi}},$$

где σ_ϕ – среднее квадратичное отклонение величины объемной доли дисперсной фазы;

$\bar{\phi}$ – среднее значение объемной доли дисперсной фазы в сечении S_{XY} .

Для сравнительной оценки эффективности распределения потоков в CFD-среде просчитываются поля объемной доли дисперсной фазы. Далее высчитывается $\Phi(v_\phi)$. Значения функции $\Phi(v_\phi) > 0.5$ отвечают приемлемому распределению, а $\Phi(v_\phi) < 0.5$ – неравномерному распределению. Рассматриваемое сечение S_{XY} находится на расстоянии 200 мм ниже распределительного устройства.

Оценка эффективности базовой конфигурации трубчатого распределителя

Поля скоростей в сечении XZ и объемных долей дисперсной фазы в сечении XY представлены на рис. 2 и 3 соответственно.

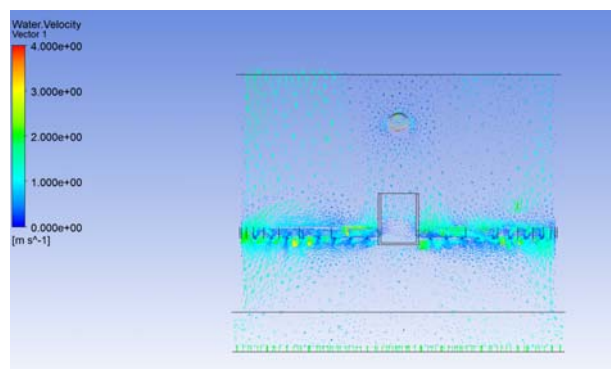


Рис. 2. Поле скоростей жидкой фазы для базовой конфигурации трубчатого распределителя

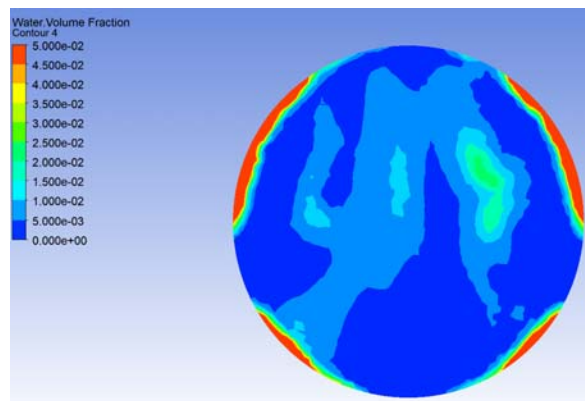


Рис. 3. Поле объемных долей жидкой фазы для базовой конфигурации трубчатого распределителя

В результате расчета получено значение функции распределения 0.313. Такое низкое значение говорит о практической нецелесообразности данной конструкции. Однако на практике трубчатые распределители распространены достаточно широко, что расходится с полученными результатами ³. Было обнаружено, что применяемые на практике конструкции трубчатых распределителей имеют ряд конструктивных отличий ⁴, влияние которых на эффективность распределения жидкости будет рассмотрено далее.

Оценка эффективности трубчатого распределителя с переменным диаметром сливных отверстий

В качестве одного из способов модернизации трубчатых распределителей на практике используется применение сливных отверстий переменного диаметра для обеспечения постоянного напора жидкости по длине трубки⁵.

Расчет основан на том, что потеря давления по длине трубки компенсируется увеличением диаметра следующего отверстия. В соответствии с уравнением Бернулли⁶:

$$\frac{\rho \omega_n^2}{2} = \frac{\rho \omega_{n-1}^2}{2} - \Delta P,$$

где ρ – плотность жидкости, кг/м³;
 ω_{n-1} , ω_n – скорость потока в $(n-1)$ -ом и n -ом отверстиях соответственно, м/с;
 P – потери давления на участке от $(n-1)$ -го до n -го отверстия, Па.

Потери давления по длине трубок определяются исходя из уравнения Дарси-Вейсбаха:

$$\Delta P = \lambda \frac{l}{D} \frac{\rho W_{n-1}^2}{2},$$

где λ – коэффициент трения;
 l – длина участка трубки, м;
 D – диаметр трубки, м;
 W_{n-1} – скорость потока жидкости на участке трубки от $(n-1)$ -го до n -го отверстия, м/с.

Коэффициент трения зависит от режима течения жидкости. При ламинарном режиме течения жидкости определяется по формуле Пуазейля⁶:

$$\lambda = \frac{64}{Re},$$

а при турбулентном режиме – по формуле Блазиуса⁶:

$$\lambda = \frac{0.316}{\sqrt[4]{Re}}.$$

Преобразуя эти уравнения, получаем уравнение для расчета требуемой скорости в n -ом отверстии:

$$\omega_n = \sqrt{\omega_{n-1}^2 - \lambda \frac{l}{D} W_{n-1}^2}.$$

Также необходимо учитывать, что расход жидкости после каждого отверстия уменьшается на величину расхода через одно отверстие. Результаты расчета приведены в табл. 2.

Анализируя результаты расчета, можно сделать вывод, что падение давления по длине трубки незначительно и не требует корректировки диаметра сливных отверстий.

Оценка эффективности трубчатого распределителя с переменным диаметром оросительных трубок

Другим распространенным способом повышения эффективности распределения жидкости является установка трубок различного диаметра, так как трубки, расположенные ближе к краю устройства, имеют меньшее количество отверстий и должны пропускать меньший расход.

Диаметр трубки определяется исходя из требуемого расхода в трубке и рекомендованной скорости для самотека жидкости, составляющей 0.6–1 м/с. В данном расчете используется среднее значение рекомендованного диапазона – 0.8 м/с. Результаты расчета представлены в табл. 3.

В табл. 3 подчеркиванием выделены трубки, применяемые в рассматриваемой конструкции. Поля скоростей в сечении XZ и объемных долей дисперсной фазы в сечении XY представлены на рис. 4 и 5 соответственно.

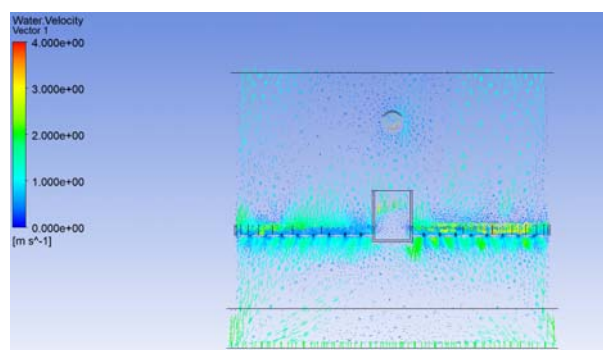


Рис. 4. Поле скоростей жидкой фазы в трубчатом распределителе с трубками переменного диаметра

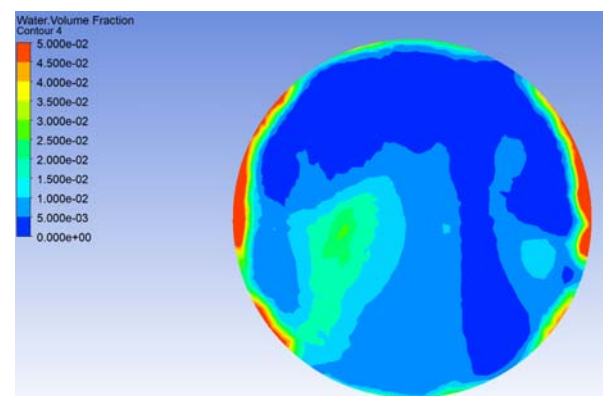


Рис. 5. Поле объемных долей жидкой фазы в трубчатом распределителе с трубками переменного диаметра

Значение функции распределения, полученное в результате расчета, составило 0.365. Данное значение выше, чем у базовой конфигурации, однако, все еще недостаточно высоко для практической целесообразности данной конструкции.

Оценка эффективности трубчатого распределителя с отглушенными по торцам трубками

Концы исходной конструкции трубчатого распределителя открыты, что приводит к потоку большого количества жидкости насквозь трубки, минуя сливные отверстия. Это подтверждается наличием зон пониженного распределения жидкости на рис. 3 в центральной области. Данная проблема решается отглушением торцов трубок⁷⁻⁹.

Поля скоростей в сечении XZ и поля объемных долей дисперсной фазы в сечении XY представлены на рис. 6 и 7 соответственно.

Значение функции распределения, полученное в результате расчета, составило 0.543. Таким образом, отглушение трубок в трубчатом распределителе обеспечивает приемлемую эффективность распределения жидкости.

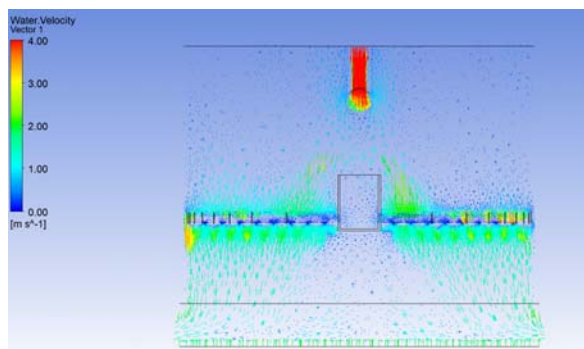


Рис. 6. Поле скоростей жидкой фазы в трубчатом распределителе с отглушенными по торцам трубками

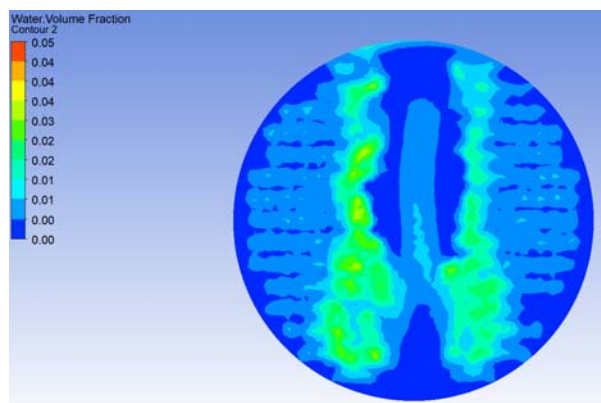


Рис. 7. Поле объемных долей жидкой фазы в трубчатом распределителе с отглушенными по торцам трубками

Оценка эффективности трубчатого распределителя с отглушенными по торцам оросительными трубками переменного диаметра

Применение переменного диаметра трубок увеличивает эффективность базовой конфигурации трубчатого распределителя жидкости. И, несмотря на то, что повышения эффективности от данной модификации недостаточно для практической целесообразности, в совокупности с отглушением трубок значение функции эффективности распределения превышает аналогичные результаты для отдельных модификаций и составляет 0.577. На основании этого можно заключить, что данная конструкция является наиболее эффективной из рассмотренных.

Таблица 2

Результаты расчета переменного диаметра сливных отверстий

Номер отверстия, n	1	2	3	4	5	6	7	8
Расход в трубке, Q_n , м ³ /с	$4.26 \cdot 10^{-4}$	$3.72 \cdot 10^{-4}$	$3.19 \cdot 10^{-4}$	$2.66 \cdot 10^{-4}$	$2.13 \cdot 10^{-4}$	$1.60 \cdot 10^{-4}$	$1.06 \cdot 10^{-4}$	$5.32 \cdot 10^{-5}$
Скорость на участке трубки, W_n , м/с	-	0.759	0.650	0.542	0.434	0.325	0.217	0.108
Критерий Рейнольдса, Re	-	18973	16262	13552	10842	8131	5421	2710
Коэффициент трения, λ	-	0.0269	0.0280	0.0293	0.0310	0.0332	0.0368	0.0438
Скорость в предыдущем отверстии, ω_{n-1} , м/с	-	2.710	2.706	2.699	2.691	2.684	2.679	2.676
Скорость в текущем отверстии, ω_n , м/с	2.710	2.706	2.699	2.691	2.684	2.679	2.676	2.675
Перепад давления, ΔP , Па	10.83	18.92	21.56	18.81	13.41	8.03	2.68	10.83
Диаметр текущего отверстия, d_2 , мм	5.00	5.00	5.01	5.02	5.02	5.03	5.03	5.03

Таблица 3

Результаты расчета трубок переменного диаметра

Количество отверстий в трубке	1	2	3	4	5	6	7	8
Расход в трубке, Q_n , м ³ /с	$5.32 \cdot 10^{-5}$	$1.06 \cdot 10^{-4}$	$1.60 \cdot 10^{-4}$	$2.13 \cdot 10^{-4}$	$2.66 \cdot 10^{-4}$	$3.19 \cdot 10^{-4}$	$3.72 \cdot 10^{-4}$	$4.26 \cdot 10^{-4}$
Скорость в трубке, W , м/с	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Диаметр трубки необходимый, мм	9.20	13.02	15.94	18.41	20.58	22.54	24.35	26.03
Диаметр трубки стандартный, мм	10	15	15	20	20	20	25	25

Эффективность различных конструкций трубчатых распределителей

Конструкция	Значение функции распределения $\Phi(v_p)$	Повышение эффективности относительно базового варианта, %
Базовый вариант	0.314	-
Трубчатый распределитель с трубками переменного диаметра	0.365	16.53
Трубчатый распределитель с отглушенными по торцам трубками	0.543	73.13
Трубчатый распределитель с трубками переменного диаметра и отглушенными по торцам трубками	0.577	83.84

Поля скоростей в сечении ZX и объемных долей дисперсной фазы в сечении XY представлены на рис. 8 и 9 соответственно.

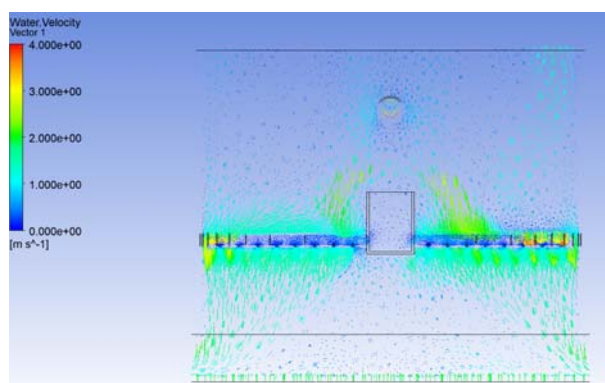


Рис. 8. Поле скоростей жидкой фазы в трубчатом распределителе с отглушенными по торцам оросительными трубками переменного диаметра

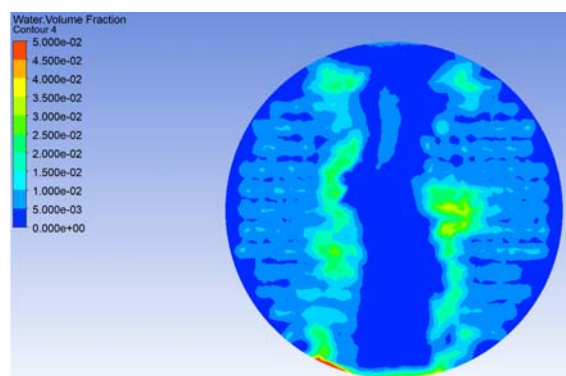


Рис. 9. Поле объемных долей жидкой фазы в трубчатом распределителе с отглушенными по торцам оросительными трубками переменного диаметра

Обсуждение результатов

В табл. 4 представлен сравнительный анализ эффективности различных конструкций трубчатых распределителей жидкости.

Эффективность применения сливных отверстий переменного диаметра не подтвердилась расчетами – изменение диаметра, вызванное перепадом давления по трубке, составило не более 0.03 мм, что для практического применения незначительно. Две другие же модификации показали увеличение эффективности. Применение трубок различного диаметра увеличило эффективность орошения на 16.53%, а отглушение трубок по торцам – на 73.13%. Совместное применение данных технических решений увеличивает эффективность орошения на 83.84%.

Таким образом, наиболее эффективной из рассмотренных нами является конструкция трубчатого распределителя с отглушенными по торцам трубками переменного диаметра.

Литература

1. Леонтьев В.С. Инновации в области разработки высокоинтенсивных массообменных устройств для модернизации ректификационных комплексов // Электронный журнал «Нефтегазовое дело». – 2012. – №1. – С.178-186.
2. Муллабаев К.А., Чуракова С.К., Валеев А.Р. Разработка методов оценки равномерности распределения фаз в насадочных экстракторах средствами CFD-систем // Баш. хим. ж. – 2022. – Т.29, №2. – С.71-76.
3. Yin F., Wang Z., Afacan A., Nandakumar K., Chuang K.T. Experimental studies of liquid flow maldistribution in a random packed column // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 2000. – V.78, №3. – Pp.449-457.
4. Trong D.V., Ali L., Doan H.D., Zhu Y. A new liquid distribution factor and local mass transfer coefficient in a random packed bed // Chemical Engineering Journal. – 2006. – V.123, №3. – Pp.81-91.
5. Пушнов А.С., Масагутов Д.Ф., Кашапов Н.Ф. Оптимизация форм желобковых распределителей жидкости в контактных аппаратах для осуществления процессов тепло и массообмена // Химическая техника. – 2013. – №1. – С.17-20.
6. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: ООО ТИД «Альянс», 2004. – 753 с.
7. Pizzo S.M., Moraes D.Jr. Analysis of Liquid Distribution in a Packed Column on a Pilot Scale // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1998. – V.37, №7. – Pp.2844-2849.
8. Леонтьев В.С., Шариков Ю.В. Методология модернизации и технического перевооружения ректификационных комплексов нефтехимических предприятий // Электронный журнал «Нефтегазовое дело». – 2012. – №1. – С.187-199.
9. Леонтьев В.С. Оптимизация одноколонных ректификационных аппаратов для химических технологий и процессов нефтепереработки // Электронный журнал «Нефтегазовое дело». – 2012. – №1. – С.255-264.

References

1. Leont'ev V.S. *Innovatsii v oblasti razrabotki vysokointensivnykh massoobmennyykh ustroystv dlya modernizatsii rektifikatsionnykh kompleksov* [Innovations in the field of development high-intensity mass-transfer devices for retrofit of rectifying complexes]. *Neftegazovoe delo* [Petroleum Engineering], 2012, no.1, pp.178-186.
2. Mullabaev K.A., Churakova S.K., Valeev A.R. *Razrabotka metodov otsenki ravnomernosti raspredeleniya faz v nasadochnykh ekstraktorakh sredstvami CFD-sistem* [Development of methods for estimating predictive phase distributions in packed extractors of CFD-system tools]. *Bashkirkii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2022, vol.29, no.2, pp.71-76.
3. Yin F., Wang Z., Afacan A., Nandakumar K., Chuang K.T. [Experimental studies of liquid flow maldistribution in a random packed column]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2000, vol.78, no.3, pp.449-457.
4. Trong D.V., Ali L., Doan H.D., Zhu Y. [A new liquid distribution factor and local mass transfer coefficient in a random packed bed]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, vol.123, no.3, pp.81-91.
5. Pusnov A.S., Masagutov D.F., Kashapov N.F., *Optimizatsiya form zhelobkovykh raspredeliteli zhidkosti v kontaktnykh apparatakh dlya osushestvleniya protsessov teplo i massoobmena* [Optimization of the shapes of flute liquid distributors in contact devices for the implementation of heat and mass transfer processes]. *Khimicheskaya tekhnika* [Chemical engineering], 2013, no.1, pp.17-20.
6. Kasatkin A.G. *Osnovnye protsessy i apparaty khimicheskoy tekhnologii* [Basic Processes and Apparatuses of Chemical Technology]. Moscow, LLC TID «Alliance» Publ., 2004, 753 p.
7. Pizzo S.M., Moraes D.Jr. [Analysis of Liquid Distribution in a Packed Column on a Pilot Scale]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1998, vol.37, no.7, pp.2844-2849.
8. Leont'ev V.S., Sharikov Yu.V. *Metodologiya modernizatsii i tekhnicheskogo perevooruzheniya rektifikatsionnykh kompleksov neftekhimicheskikh predpriyatiy* [Methodology of modernization and technical re-equipment of distillation of petrochemical enterprises]. *Neftegazovoe delo* [Petroleum Engineering], 2012, no.1, pp.187-199.
9. Leont'ev V.S. *Optimizatsiya odnokolonnykh rektifikatsionnykh apparatov dlya khimicheskikh tekhnologii i protsessov neftepererabotki* [Optimization of single-column fractionators for chemical technologies and oil refining processes]. *Neftegazovoe delo* [Petroleum Engineering], 2012, no.1, pp.255-264.

С. О. Карабаев (д.х.н, проф., зав. каф.) ¹, И. П. Гайнуллина (к.х.н., доц.) ¹,
А. В. Токарев (к.ф.-м.н., доц.) ², А. С. Квятковская (к.т.н., доц., зав. каф.) ³,
Д. Р. Алашева (асп.) ¹, С. А. Омуралиева (магистрант) ¹

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БУРОГО УГЛЯ КАРА-КЕЧЕ, ТВЕРДЫХ ПРОДУКТОВ ЕГО ПИРОЛИЗА И ТЕРМООБРАБОТКИ В АТМОСФЕРЕ КИСЛОРОДА ВОЗДУХА ПРИ 630 °С

¹ Кыргызский национальный университет им. Ж. Баласагына, кафедра физической и коллоидной химии
720033, Кыргызстан, г. Бишкек, ул. Абдумомунова, 328; e-mail: karabaev_s@mail.ru

² Кыргызо-Российский Славянский университет им. Б.Н. Ельцина,
кафедра электроники и микроэлектроники

720000, Кыргызстан, г. Бишкек, ул. Киевская 44; e-mail: tokarev_andrean@mail.ru

³ Уфимский университет науки и технологий, кафедра зеленой химии и ресурсосберегающих технологий
450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32; e-mail: kvyatkovskay@mail.ru

S. O. Karabaev ¹, I. P. Gainullina ¹, A. V. Tokarev ²,
A. S. Kvyatkovskaya ³, D. R. Alasheva ¹, S.A. Omuralieva ¹

PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF KARA-KECHE BROWN COAL, SOLID PRODUCTS OF ITS PYROLYSIS AND THERMAL TREATMENT IN AIR OXYGEN ATMOSPHERE AT 630 °C

¹ Kyrgyz National University named after J. Balasagyn
328, Abdumomunova Str., 720033, Bishkek, Kyrgyzstan; e-mail: karabaev_s@mail.ru

² Kyrgyz-Russian Slavonic University named after B.N. Yeltsin
44, Kievskaya Str., 720000, Bishkek, Kyrgyzstan; e-mail: tokarev_andrean@mail.ru

³ Ufa University of Science and Technology
32, Zaki Validi Str., 450076, Ufa, Russia; e-mail: kvyatkovskay@mail.ru

Возможность использования бурых углей в качестве исходного сырья для производства углеродных сорбентов вызывает особый интерес. Получены и исследованы твердые продукты пиролиза и термообработки в атмосфере кислорода воздуха при 630 °С бурого угля Кара-Кече. Проведена сопоставительная характеристика морфологии поверхности, инфракрасных и энергодисперсионных спектров, удельной площади поверхности исследуемых образцов сорбентов. Установлено, что твердые продукты термообработки бурого угля Кара-Кече в присутствии кислорода воздуха (ТПТО-630) и без доступа кислорода воздуха (ПК-630) отличаются по своим адсорбционным свойствам от исходной пробы угля месторождения Кара-Кече (Кыргызстан).

Ключевые слова: адсорбция; бурый уголь; локальный элементный и функциональный анализ; поверхность; полукокс; сорбент.

Of particular interest is the possibility of using brown coal as a feedstock for the production of carbon sorbents. Solid products of pyrolysis and heat treatment of Kara-Kече brown coal at 630 °C in an oxygen atmosphere were obtained. A comparative characteristic of the surface morphology, infrared and energy-dispersive spectra, and the specific surface area of the studied sorbent samples was carried out. It has been established that the solid product of the heat treatment of Kara-Kече brown coal in the presence of atmospheric oxygen (SPHT-630) and without air oxygen (PC-630) differs in its adsorption properties from the original sample of coal from the Kara-Kече deposit (Kyrgyzstan).

Key words: adsorption; brown coal; local elemental and functional analysis; sorbent; semi-coke; surface.

Дата поступления 06.07.23

Бурый уголь традиционно используется как энергетическое и коммунально-бытовое топливо, для производства угольных брикетов, газообразного и жидкого топлива, углещелочных реагентов, гуминовых кислот, воска, металлургического кокса. Особый интерес вызывает возможность использования бурых углей в качестве исходного сырья для производства углеродных сорбентов. Это связано с тем, что уголь не только дешев и широко распространен во многих странах, но и обладает очень интересными свойствами и составом, что делает его эффективным адсорбентом для удаления различных органических и неорганических загрязнителей. В частности, бурые угли характеризуются повышенным содержанием фенольных, карбоксильных и гидроксильных групп, наличием свободных гуминовых кислот. Поэтому бурые угли, наряду с различными сортами древесины, скорлупой различных орехов, остатками стеблей и оболочками семян широко используют как исходное сырье при получении углеродных сорбентов.

Разработаны различные схемы получения углеродных сорбентов, которые включают подготовку исходного сырья, карбонизацию и активацию карбонизата газом (водяным паром или углекислым газом) ¹. Целый пласт экспериментальных исследований показал эффективность химической активации бурых углей различных месторождений для улучшения их сорбционных свойств ². Наряду с этим ведутся работы по исследованию возможности применения бурых углей в качестве исходного сырья для получения буроугольного полукокса – продукта, способного заменить кокс из дефицитных спекающихся каменных углей, применяемых в металлургических процессах ³.

Настоящая работа является продолжением исследования ⁴ и посвящена получению сорбентов термообработкой бурого угля в кислородной и бескислородной средах и их анализу различными методами.

Материалы и методы исследования

Бурый уголь, твердые продукты его пиролиза и термообработки в атмосфере кислорода воздуха при 630 °С. Для получения твердых продуктов пиролиза и термообработки бурого угля в атмосфере кислорода воздуха при 630 °С использовалась аналитическая проба угля месторождения Кара-Кече (Кыргызстан), представляющая собой порошок черного цвета с размерами частиц не более 0.25 мм. Влажность и зольность аналитической пробы бурого угля Кара-Кече (УК), определенные по методикам ⁴, составляли $W^a = 9.60\%$ и $A^a = 5.62\%$ соответственно.

Термообработка аналитической пробы бурого угля при 630 °С осуществлялась в программируемой муфельной печи марки MZ2.5-N10, тонким слоем на кварцевой подложке в присутствии воздуха. Время установления заданной температуры муфельной печи составляло 30 мин. Сжигание топлива осуществлялось в течение 60 мин. Остывание образцов проходило в отключенной муфельной печи в течение 24 ч. Полученный твердый продукт термообработки бурого угля Кара-Кече в присутствии кислорода воздуха (ТПТО-630) при 630 °С представлял собой порошок серого цвета, с размерами частиц не более 0.25 мм. Влажность и зольность ТПТО-630 составляли $W^a = 1.63\%$, и $A^a = 86.87\%$ соответственно.

Пиролиз аналитической пробы бурого угля Кара-Кече осуществлялся в стальном цилиндрическом реакторе размером 250×32 мм, расположенном в муфельной печи. Пробу нагревали при 630 °С без доступа воздуха. Время нагрева составляло 120 мин. Вывод первичной смолы, пирогенетической воды и первичного газа осуществляли через отводную металлическую трубку $d=6$ мм. Измерение температуры в муфельной печи при полукоксовании проводилось с помощью термопары. Остывание образцов проходило в отключенной муфельной печи в течение 24 ч. Полученный образец полукокса из аналитической пробы бурого угля Кара-Кече (ПК-630) представлял собой черный, совершенно не спекшийся порошок с размерами частиц не более 0.25 мм. Выход целевого продукта в среднем составлял 60%. Влажность и зольность ПК-630 составляли $W^a = 2.62\%$, и $A^a = 8.91\%$.

Инфракрасная спектроскопия, растровая электронная микроскопия, энергодисперсионные спектры бурого угля, твердых продуктов его пиролиза и термообработки в атмосфере кислорода воздуха при 630 °С. ИК-спектры образцов УК, ТПТО-630, ПК-630 записывались на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet Avatar 370 GDTS в таблицах с KBr в соотношении 1:300, в интервале значений частот 4000–400 см⁻¹. Результаты измерений приведены на рис. 1.

При идентификации ИК-спектров, представленных на рис. 1, использованы табличные значения максимумов характеристических полос поглощения важнейших атомных группировок ⁵. Результаты проведенного рассмотрения приведены в табл. 1.

Исследование морфологии поверхности образцов УК, ТПТО-630, ПК-630 проводилось на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA3. В качестве датчика использовался детектор вторичных электронов. Энергодисперсионные спектры (ЭДС) исследуемых образцов также получены на сканирующем электронном микро-

**Характеристические полосы поглощения бурого угля Кара-Кече (УК),
твердых продуктов его пиролиза (ТПНС-630) и термообработки
в атмосфере кислорода воздуха (ПК-630) при 630 °С**

Группа	Частоты поглощения, см ⁻¹		
	УК	ТПТО-630	ПК-630
Валентные колебания свободных -ОН групп в неассоциированных молекулах, межмолекулярные и внутримолекулярные водородные связи	3471-3346	3439	3461
Валентные колебания С-Н связей алифатических углеводородов	2921	2869	2930
Валентные колебания групп С≡N	-	2513, 2133	2361-2300
Валентные колебания С=О в карбоксильных (Ar-COOH) и карбонильных группах (Ar-CHO), в аминокислотах и амидах	1700	1796	1734
Деформационные колебания Н-О-Н воды	-	-	1635
Валентные колебания С=C, сопряженной с С=О или Ar (арил), полиароматические углеводороды, валентные колебания ароматического кольца	1593	1490-1451	1559-1473
Валентные колебания карбонат CO ₃ ²⁻ и гидрокарбонат HCO ₃ ⁻ ионов	1430	1448-1417	1458
Валентные колебания С-О-Н в спиртах и О-Н в фенолах	1380-1257	-	1386, 1353
Валентные колебания HSO ₄ ⁻ и SO ₄ ²⁻ ионов	1169, 1116	1149, 1119	1130
Деформационные колебания С-Н в моно-, ди- и тризамещенных аренах	1028	1050-1030	1003
Валентные и деформационные колебания Si-O, Si-O-Me, Si-C, Si-H	914-470	875-471	780-428

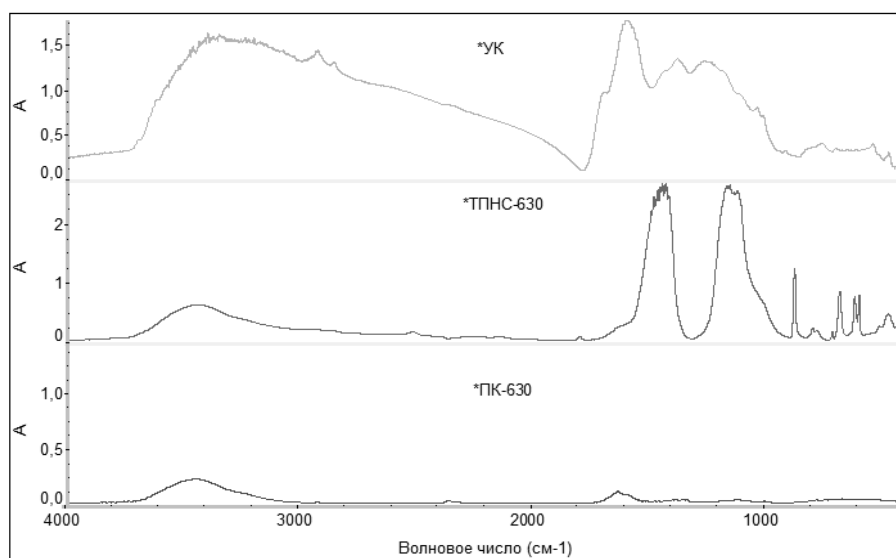


Рис. 1. ИК-спектры бурого угля Кара-Кече (УК), твердых продуктов его пиролиза (ТПНС-630) и термообработки в атмосфере воздуха (ПК-630) при 630 °С

скопе TESCANA VEGA 3, но при использовании детектора энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Микрофотографии, рентгеноспектральный микроанализ образцов УК, ТПТО-630, ПК-630 приведены на рис.2.

Адсорбция метиленового голубого и метилового оранжевого, соответственно, из водных растворов на буром угле, твердых продуктах его пиролиза и термообработки в кислородсодержащей атмосфере воздуха при 630 °С. Гетерогенное равновесие в системе адсорбент–водный раствор красителя устанавливалось в течение 24 ч в суховоздушном термостате при T = 298 К. При этом первые 2 ч фазы

перемешивали через каждые 15 мин. По истечении 24 ч фазы разделяли на шприцевом фильтре с размерами пор 1–2 мкм. Определение составов водных растворов красителей осуществлялось спектрофотометрическим методом на спектрофотометре V721. Для водных растворов метиленового голубого измерения проводились на длине волны 670 нм, а для водных растворов метилового оранжевого – 400 нм. Во всех случаях использовались кюветы толщиной 1 см.

Изотермы адсорбции красителей из водных растворов на образцах УК, ТПТО-630, ПК-630 приведены на рис. 3.

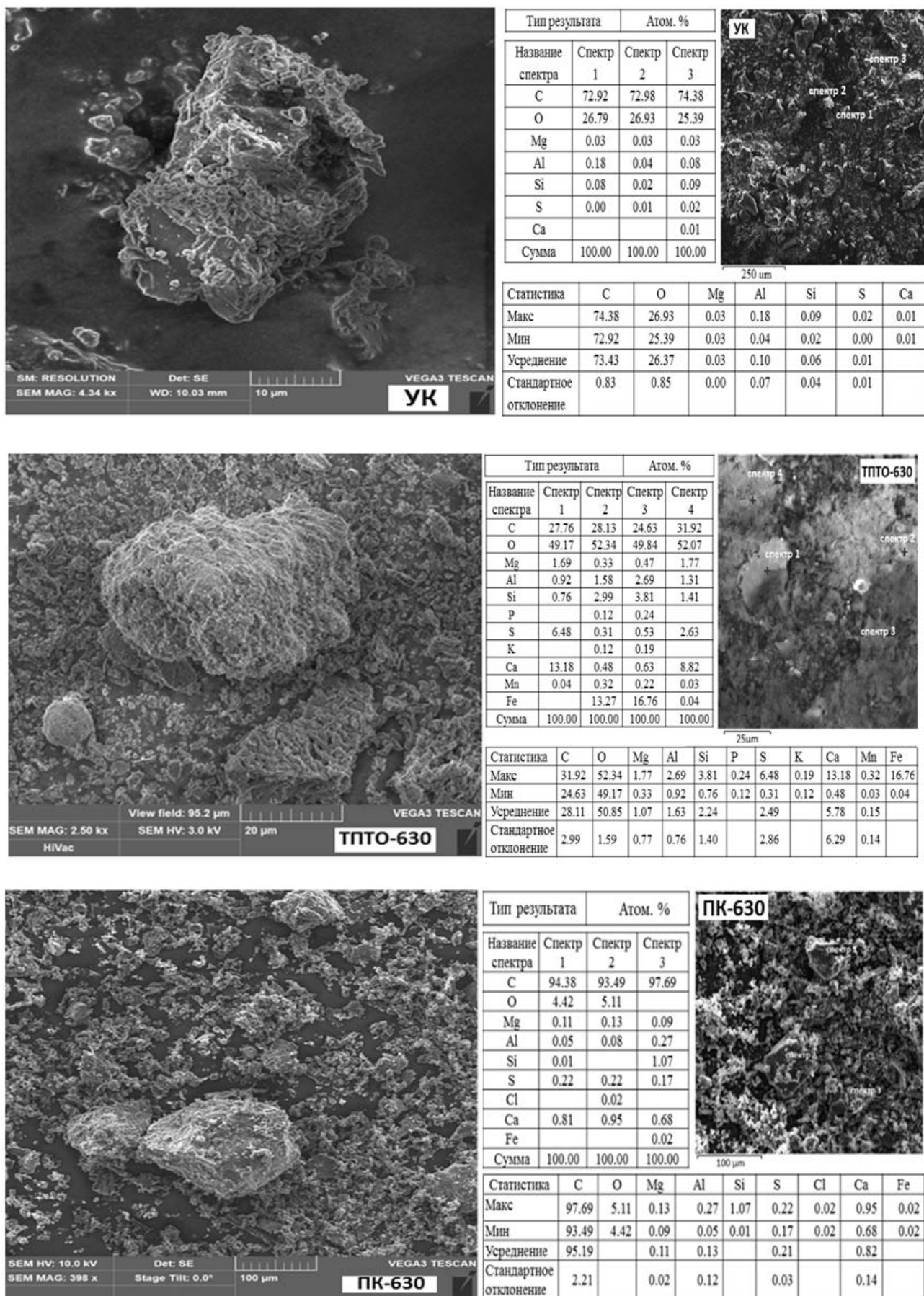


Рис. 2. Микрофотографии, рентгеноспектральный микроанализ бурого угля Кара-Кече (УК), твердых продуктов его пиролиза (ТПНС-630) и термообработки в атмосфере кислорода воздуха (ПК-630) при 630 °С

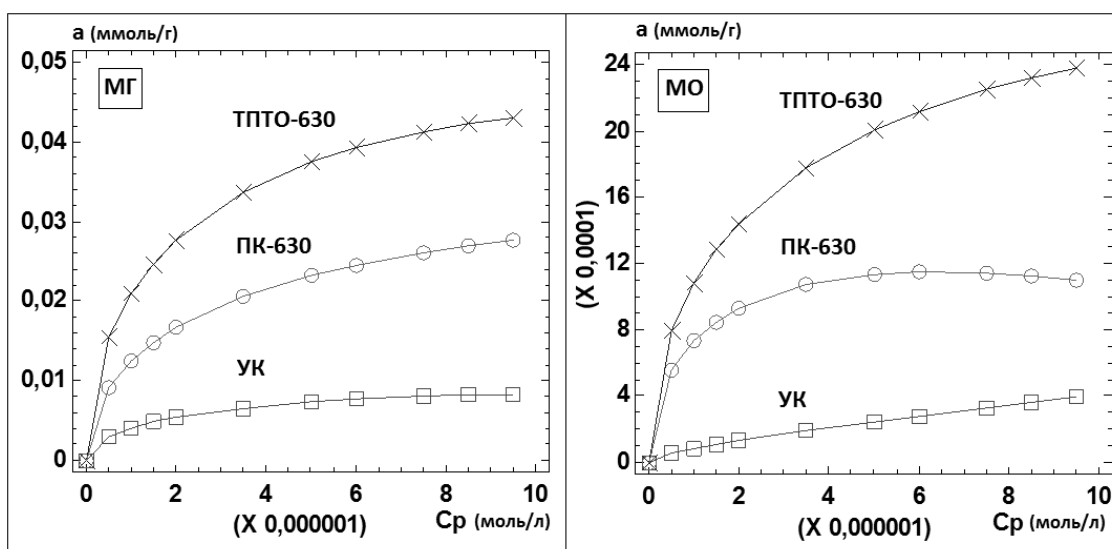


Рис. 3. Изотермы адсорбции метиленового голубого (МГ), метилового оранжевого (МО) из водных растворов на буром угле Кара-Кече (УК) ⁶, твердых продуктах его пиролиза (ТПНС-630) и термообработки в атмосфере кислорода воздуха (ПК-630) при 630 °С

Результаты и их обсуждение

Сопоставляя ИК-спектры на рис. 1 и при использовании данных табл. 1, можно отметить значительные изменения в функциональном составе образцов. Так, существенное уменьшение полосы поглощения в ИК-спектрах ТПТО-630, ПК-630, соответственно, по сравнению с УК в области $3500\text{--}3400\text{ см}^{-1}$, характеризующих колебания свободных -ОН групп, свидетельствует о снижении в них количества кристаллизационной воды ⁵. Образец бурого угля Кара-Кече характеризуется наличием полосы поглощения в области 2921 см^{-1} , что обусловлено валентными колебаниями С-Н связей алифатических углеводородов. Однако, для ТПТО-630, ПК-630 в данном диапазоне, 2869 и 2930 см^{-1} , соответственно, наблюдаются лишь слабые полосы поглощения. Это связано с тем, что при термообработке угля происходит деструкция алифатических структур ^{7, 8}. В области частот $2513\text{--}2133\text{ см}^{-1}$ для ТПТО-630 и $2361\text{--}2300\text{ см}^{-1}$ для ПК-630 наблюдаются полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям групп $\text{C}\equiv\text{N}$, в спектре УК пики в данном диапазоне отсутствуют. Во всех спектрах присутствуют полосы поглощения, характеризующие валентные колебания карбонильных групп и ароматических систем, однако, уменьшение интенсивностей полос поглощения в спектрах ТПТО-630 ($1490, 1451\text{ см}^{-1}$) и ПК-630 ($1459, 1473\text{ см}^{-1}$) свидетельствует о разложении органической массы угля. В спектрах ТПТО-630 отсутствуют полосы поглощения в области $1380\text{--}1260\text{ см}^{-1}$, характеризующие валентные колебания С-О-Н в спиртах и О-Н в фенолах, что можно объяснить окислением спиртовых

групп до карбонильных, а фенолов до хинонов. Сравнительный анализ ИК-спектров УК и ТПТО-630 показывает практически полное совпадение характеристических полос поглощения, обусловленных наличием неорганических компонентов в составе исследуемых образцов. Так, в этих образцах присутствуют пики, обусловленные валентными колебаниями карбонат CO_3^{2-} и гидрокарбонат HCO_3^- ионов, валентными колебаниями гидросульфат HSO_4^- и сульфат SO_4^{2-} ионов, валентными и деформационными колебаниями Si-O, Si-O-Me, Si-C, Si-H. Вместе с тем, в спектре ПК-630 интенсивность этих полос очень низкая, что свидетельствует об удалении большей части золы в процессе низкотемпературного пиролиза. Таким образом, анализ ИК-спектров показывает, что в процессе термической обработки бурого угля при 630 °C в атмосфере кислорода воздуха и бескислородной среде, протекают процессы окисления, деструкции и пиролиза, которые приводят к потере не только функциональных кислородсодержащих групп, алифатической периферии, но и минеральных компонентов (карбонаты, сульфаты, частично силикаты), являющихся, по всей видимости, составной частью золы уноса.

Из микрофотографий на рис. 2 видно, что образец бурого угля Кара-Кече представляет собой частицы осколочной формы, различной степени дисперсности. Размер частиц колеблется от 500 до 200 мкм , на более крупных частицах хорошо различается слоистая структура. Твердый продукт термообработки угля Кара-Кече в атмосфере кислорода воздуха при 630 °C , в основном представлен мелкодисперсными частицами размерами до 2 мкм , которые имеют неправильную форму и

спаяны в конгломераты. Частицы полидисперсные, и в большинстве имеют сферическую форму. Присутствует также незначительное число частиц неправильной осколочной формы. Самые крупные частицы имеют размер порядка 100 мкм. Их поверхность имеет хорошо развитую губчатую, мшистую структуру, которая представляет собой остатки крупных частиц исходного бурого угля, не подвергшихся полному окислению. Образцы диспергированного угля Кара-Кече и полученного из него полукокса морфологически очень схожи. Они представлены как крупными частицами размером до 200 мкм, так и более мелкими, различной степени дисперсности и размерами вплоть до 200 нм. На более крупных частицах можно рассмотреть слоистость структуры. К различиям следует отнести наличие в образце полукокса фракции мелких частиц, как бы напыленных на поверхность более крупных, и распределенных по всей поверхности образца. Они, по всей видимости, представляют собой частицы, увлеченные потоком газа, выделяющегося в процессе термической обработки угля и осевшие впоследствии на его поверхность. В целом, можно сказать, что процесс коксообразования в заданных температурных режимах не привел к каким-либо существенным изменениям морфологии исходного угля Кара-Кече.

Результаты рентгеноспектрального микроанализа (ЭДС) аналитических проб бурого угля Кара-Кече, продуктов его термообработки в кислородной и бескислородной средах также приведены на рис. 2. Заметим, что энергодисперсионные спектры снимались с различных точек поверхности УК, ТПТО-630, ПК-630, соответственно. Видно, что локальный элементный состав образцов в этих точках поверхности существенно отличается. Это говорит о химической неоднородности как природного, так и термически обработанного образцов угля Кара-Кече.

Анализ локального элементного состава угля Кара-Кече, твердых продуктов его термообработки в кислородной и бескислородной средах (в атомных процентах) показывает существенное увеличение доли углерода в ПК-630 и ее уменьшение в ТПТО-630 по сравнению с УК. Для кислорода, напротив, наблюдается заметное уменьшение его в ПК-630 и увеличение в ТПТО-630 по сравнению с УК. Общее содержание зольных элементов (в атомных процентах) существенно увеличивается в ТПТО-630 и незначительно увеличивается в ПК-630 по сравнению с УК, соответственно. Необходимо отметить, что эти результаты хорошо согласуются с приведенными выше данными по зольности образцов УК, ТПТО-630, ПК-630, полученными традиционным способом.

Предельные значения удельной площади поверхности исследуемых образцов УК, ТПТО-630, ПК-630 установлены адсорбционным методом при использовании в качестве органических маркеров красителей метиленового голубого и метилового оранжевого. В ⁴ отмечалось, что площадь, занимаемая молекулой метиленового голубого, равна $\omega = 0.69 \text{ нм}^2$, а метилового оранжевого, соответственно, $\omega = 0.64 \text{ нм}^2$. Экспериментальные данные по адсорбции красителей из водных растворов на образцах УК, ТПТО-630, ПК-630, соответственно приведены на рис. 3. Легко видеть, что изотермы адсорбции представляют собой кривые Ленгмюровского типа. Это обстоятельство позволяет считать возможным связывание красителей на поверхностных адсорбционных центрах исследуемых углеродных сорбентов. При этом адсорбция метиленового голубого на образцах УК, ТПТО-630, ПК-630, существенно больше, чем метилового оранжевого.

Предельные адсорбции красителей на исследуемых сорбентах получены из данных рис. 3 при их рассмотрении в координатах уравнения Ленгмюра. Линеаризация соответствующих зависимостей осуществлялась при использовании пакета статистических программ демонстрационной версии «*Statgraphics Centurion*». Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Сравнительно высокие значения констант адсорбционного равновесия, приведенные в табл. 2, позволяют предположить, что взаимодействие красителей с поверхностными активными центрами сорбентов осуществляется, в основном, по механизму хемосорбции.

При использовании данных табл. 2 были рассчитаны предельные значения удельных площадей поверхности исследуемых образцов УК, ТПТО-630, ПК-630 (рис. 4). Видно, что удельная площадь поверхности, рассчитанная по метиленовому голубому, наибольшая для ТПТО-630 и наименьшая для бурого угля. Однако если удельная площадь поверхности определена по метиловому оранжевому, то она наибольшая для ТПТО-630 и одинаковая как для ПК-630, так и УК.

Таким образом, в процессе термической обработки бурого угля при 630 °С в атмосфере кислорода воздуха и бескислородной среде, протекают процессы окисления, деструкции и пиролиза, приводящие к потере не только функциональных кислородсодержащих групп, алифатической периферии, но и минеральных компонентов (карбонаты, сульфаты, частично силикаты), являющихся, по всей видимости, составной частью золы уноса.

Процесс коксообразования в заданных температурных режимах не привел к каким-либо су-

Адсорбция красителей из водных растворов на буром угле Кара-Кече (УК), твердых продуктах его пиролиза (ТПНС-630) и термообработки в атмосфере кислорода воздуха (ПК-630) при 630 °С в линейных координатах уравнения Ленгмюра

Сорбат	Сорбент	Уравнение линейной регрессии $\frac{C_p}{A} = \frac{1}{A_{\infty}K} + \frac{C_p}{A_{\infty}}$	A_{∞} , ммоль/г	K
МГ	ТПНС-630	$C_p/A = 0.0000197 + 22.12C_p$	0.0452	$1.1 \cdot 10^6$
	ПК-630	$C_p/A = 0.0000579 + 25.54C_p$	0.0392	$4.4 \cdot 10^5$
	УК	$C_p/A = 0.000066 + 150.8C_p$	0.0066	$2.3 \cdot 10^6$
МО	ТПНС-630	$C_p/A = 0.0000646 + 375.0C_p$	0.0027	$5.17 \cdot 10^6$
	ПК-630	$C_p/A = 0.00033 + 846.36C_p$	0.0012	$2.6 \cdot 10^6$
	УК	$C_p/A = 0.015 + 764.90C_p$	0.0013	$0.5 \cdot 10^5$

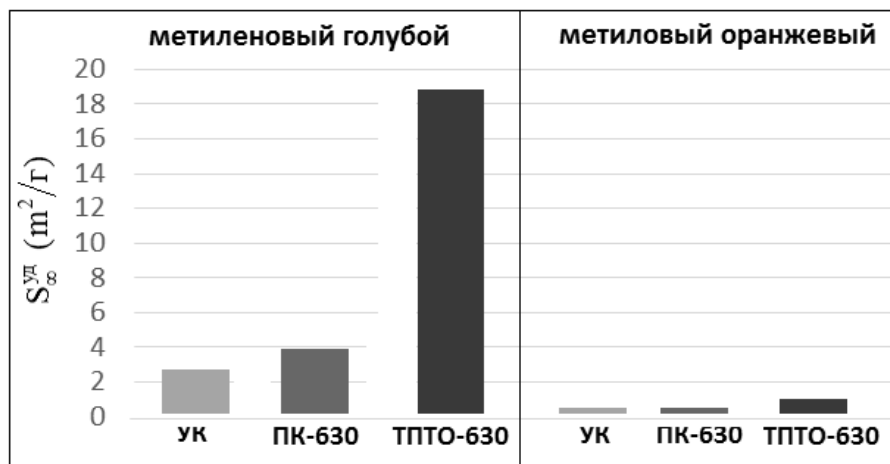


Рис. 4. Пределы значения удельной площади поверхности аналитических проб бурого угля Кара-Кече (УК), твердых продуктов его пиролиза (ТПНС-630) и термообработки в атмосфере кислорода воздуха (ПК-630) при 630 °С, определенных по метиленовому голубому и метиловому оранжевому

щественным изменениям морфологии исходного угля Кара-Кече.

Результаты рентгеноспектрального микроанализа (ЭДС) выявили изменение локального элементного состава угля Кара-Кече по сравнению с термообработанными образцами.

Установлено, что наибольшая площадь поверхности и, соответственно, максимальное значение адсорбции красителей наблюдается у образца термообработанного в присутствии кислорода воздуха угля ТПТО-630.

Литература

1. Козлов А.П., Зыков И.Ю., Дудникова Ю.Н., Цветков В.Э., Федорова Н.И., Исмагилов З.Р. Переработка бурых углей в эффективные сорбенты для решения задач охраны окружающей среды и повышения качества жизни // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2018. – №3. – С.93-100.
2. Yurong D., Xiurong R., Meijun W., Qiang He, Liping Ch., Weiren B. Effect of impregnation methods on sorbents made from lignite for desulfurization at middle temperature // Journal of Energy Chemistry. 2013. – V.22, №5. – Pp.783-789.
3. Галевский Г.В., Аникин А.Е., Руднева В.В., Галевский С.Г. Применение буроугольных полукоксов в металлургии: Технологическая и экономическая оценка // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2016. – С.114-123.
4. Карабаев С.О., Локшина И.М., Субанкулова Д.А., Алашева Д.Р., Икрамова М., Мамаджанова А. Фи-

References

1. Kozlov A.P., Zykov I.Yu., Dudnikova Yu.N., Tsvetkov V.E., Fedorova N.I., Ismagilov Z.R. *Pererabotka burykh ugley v effektivnyye sorbenty dlya resheniya zadach okhrany okruzhayushchey sredy i povysheniya kachestva zhizni* [Processing of brown coal into effective sorbents to solve the problems of environmental protection and improve the quality of life]. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of Kuzbass State Technical University], 2018, no. 3, pp. 93-100.
2. Yurong D., Xiurong R., Meijun W., Qiang He, Liping Ch., Weiren B. [Effect of impregnation methods on sorbents made from lignite for desulfurization at middle temperature]. *Journal of Energy Chemistry*, 2013, vol.22, is.5, pp.783-789.
3. Galevskiy G.V., Anikin A.Ye., Rudneva V.V., Galevskiy S.G. *Primeneniye burougol'nykh polukoksov v metallurgii: Tekhnologicheskaya i ekonomicheskaya otsenka* [Application of lignite semi-coke in

зико-химическая характеристика твердых продуктов термообработки угля Кара-Кече при 300 °С и 400 °С в атмосфере кислорода воздуха // Известия Национальной Академии Наук Кыргызской Республики. – 2023. – №1. – С.157-166.

5. Колесник И.В., Саполетова Н.А. Инфракрасная спектроскопия. – М: МГУ, 2011. – 88 с.
6. Карабаев С.О., Жоробекова М.Ж., Харченко А.В., Сарымзакова Б.К. Адсорбция органических красителей на золе и угле Кара-Кече // Вестник Кыргызского Национального университета. – 2016. – №3(87). – С.30-37.
7. Николаева Л.А. Разработка и структурные исследования окучкованного топлива из угольных отходов // Отходы и ресурсы. – 2017. – Т.4, №4. – С.1-12.
8. Галевский Г.В., Аникин А.Е., Руднева В.В., Галевский С.Г. Применение буроугольных полукоксов в металлургии: Технологическая и экономическая оценка // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2016. – С.114-123.

metallurgy: Technological and economic evaluation]. *Nauchno-tekhnicheskiye vedomosti SPbGPU* [Scientific and Technical Bulletin of St. Petersburg State Polytechnical University], 2016, pp.114 -123.

4. Karabayev S.O., Lokshina I.M., Subankulova D.A., Alasheva D.R., Ikramova M., Mamadzhanova A. *Fiziko-khimicheskaya kharakteristika tverdykh produktov termoobrabotki uglya Kara-Keche pri 300 °C i 400 °C v atmosfere kisloroda vozdukha* [Physical and chemical characteristics of solid products of heat treatment of Kara-Keche coal at 300 °C and 400 °C in an air oxygen atmosphere]. *Izvestiya Natsional'noy Akademii Nauk Kyrgyzskoy Respubliki* [Proceedings of the National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic], 2023, no.1, pp.157-166.
5. Kolesnik I.V., Sapoletova N.A. *Infrakrasnaya spektroskopiya* [Infrared spectroscopy]. Moscow, MSU Publ., 2011, 88 p.
6. Karabayev S.O., Zhorobekova M.Zh., Kharchenko A.V., Sarymzakova B.K. *Adsorbtsiya organicheskikh krasiteley na zole i ugle Kara-Keche* [Adsorption of organic dyes on ash and coal of Kara-Keche]. *Vestnik Kyrgyzskogo Natsional'nogo universiteta* [Bulletin of the Kyrgyz National University], 2016, no.3(87). pp.30-37.
7. Nikolayeva L.A. *Razrabotka i strukturnyye issledovaniya okuskovannogo topliva iz ugol'nykh otkhodov* [Development and structural studies of agglomerated fuel from coal waste]. *Otkhody i resursy* [Waste and resources], 2017, vol.4, no.4., pp.1-12.
8. Galevskiy G.V., Anikin A.Ye., Rudneva V.V., Galevskiy S.G. *Primeneniye burougol'nykh polukoksov v metallurgii: Tekhnologicheskaya i ekonomicheskaya otsenka* [Application of lignite semi-coke in metallurgy: Technological and economic evaluation]. *Nauchno-tekhnicheskiye vedomosti SPbGPU* [Scientific and Technical Bulletin of St. Petersburg State Polytechnical University], 2016, pp.114-123.

И. Н. Павлова (к.х.н., доц.)^{1,2}, А. О. Котова (магистрант)¹,
С. Р. Хафизова (к.х.н., доц.)¹, Р. Р. Талипова (к.х.н., доц.)¹

СИНТЕЗ И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ CaLi-ФОРМ ЦЕОЛИТА ТИПА LSX

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра газохимии и моделирования химико-технологических процессов
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов 1; e-mail: talipova.regina@inbox.ru

² Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
лаборатория приготовления катализаторов
450075, г. Уфа, пр. Октября, 141; e-mail: superirina.pavlova@yandex.ru

I. N. Pavlova^{1,2}, A. O. Kotova¹, S. R. Khafizova¹, R. R. Talipova¹

SYNTHESIS AND ADSORPTION PROPERTIES OF MIXED CaLi-FORMS OF LSX TYPE ZEOLITE

¹ Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: talipova.regina@inbox.ru

² Institute of Petrochemistry and Catalysis of the UFRS of the RAS

141, Prospekt Oktyabrya Str., 450075, Ufa, Russia; e-mail: superirina.pavlova@yandex.ru

Синтезированы образцы смешанных CaLi-форм порошкообразных цеолитов LSX высокой фазовой чистоты и близкой к 100% степени кристалличности. Изучено влияние химической природы и содержания смешанных катионов на адсорбционные характеристики полученных обменных форм цеолита LSX: равновесная адсорбционная емкость по парам воды и бензола и динамическая адсорбционная емкость по CO₂. Показано, что адсорбционные характеристики смешанной CaLi-формы цеолита LSX, со степенью обмена катионов Ca²⁺ на катионы Li⁺ равной 20%, близки к значениям, полученным для цеолита LiLSX с предельной степенью обмена.

Ключевые слова: адсорбент; адсорбция CO₂; адсорбционная емкость; ионообменные формы; степень кристалличности; степень обмена; цеолит LSX.

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

Адсорбция диоксида углерода из различных газовых сред осуществляется в процессах разделения воздуха, очистки изолированных атмосфер, а также представляет собой одну из важных проблем газохимии: углекислый газ в присутствии

Samples of mixed CaLi-forms of powdered LSX zeolites of high phase purity and close to 100% degree of crystallinity were synthesized. The influence of the chemical nature and content of mixed cations on the adsorption characteristics of the obtained exchange forms of LSX zeolite was studied: equilibrium adsorption capacity for water and benzene vapor and dynamic adsorption capacity for CO₂. It is shown that the adsorption characteristics of the mixed CaLi-form of LSX zeolite, with the degree of exchange of Ca²⁺ for Li⁺ equal to 20%, are close to the values obtained for LiLSX zeolite with a limiting degree of exchange.

Key words: adsorbent; adsorption CO₂; adsorption capacity; degree of crystallinity; degree of exchange; ion-exchange forms; zeolite LSX.

Structural studies were carried out at the Regional Center for Collective Use «Agidel» of the Federal Research Center of the RAS as part of the state assignment of the Institute of Petrochemistry and Catalysis of the Federal Research Center of the RAS (topic no.FMRS-2022-0081).

влаги вызывает коррозию трубопроводов и оборудования, снижает теплотворную способность топлива. С другой стороны, диоксид углерода можно использовать в качестве источника углерода. Таким образом, разработка эффективных методов улавливания диоксида углерода имеет как приро-

Дата поступления 06.07.23

доохранное, так и экономическое значение. Одним из эффективных способов поглощения и регенерации диоксида углерода является процесс селективной адсорбции CO_2 с использованием цеолитов ¹⁻³.

В настоящее время для процесса одновременной осушки воздуха и очистки от CO_2 предлагаются новые адсорбенты на основе смешанных обменных форм низкомолекулярного цеолита LSX ($\text{Si}/\text{Al}=1.1$) ⁴⁻⁶.

В данной работе предлагается перспективный для практической реализации способ синтеза порошкообразного цеолита типа LSX в смешанных CaLi-формах с размером частиц от 1 до 10 мкм, высокой фазовой чистоты и близкой к 100% степени кристалличности, а также показана его эффективность в качестве адсорбента для процессов осушки и очистки воздуха от диоксида углерода.

Материалы и методы исследования

Синтез высокодисперсного цеолита LSX и его ионообменных форм

Высокодисперсный цеолит NaKLSX кристаллизировали из реакционной смеси аморфного щелочного силикаалюмогидрогеля состава: $(5.0-5.5)\text{Na}_2\text{O} \cdot (1.6-1.65)\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2.0-2.2)\text{SiO}_2 \cdot (120-130)\text{H}_2\text{O}$ по методике, описанной ранее ⁷.

Образцы цеолита LSX в Na- и Ca-формах получали ионным обменом в растворах хлоридов соответствующих катионов при 80–90 °С, соотношении катионов в растворе и катионов в цеолите 1.5 г-экв/г-экв, pH 5.5–7.0 и продолжительности 1 ч. Далее образцы подвергали термической обработке сначала при 110–120 °С не менее 12 ч в атмосфере сухого воздуха, затем при 540 °С в течение 4 ч в той же атмосфере ⁸. Смешанные CaLi-формы синтезировали из исходной Ca-формы цеолита LSX со степенью обмена 0.85.

Методы исследования

Химический состав жидкой фазы и образцов после их перевода в раствор анализировали на пламенном фотометре ПФА-378 и энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-800HS (Shimadzu) с рентгеновской трубкой с родиевым анодом (напряжение 15–50 кВ, ток 20–1000 мкА, вакуум, коллиматор 3–5 мм).

Фазовый состав и модуль кристаллической решетки цеолитов определяли с помощью методов рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного (РСА) анализов на дифрактометре Rigaku Ultima IV в $\text{CuK}\alpha$ -излучении в области углов от 3 до 50 по 2θ с шагом 0.5 град/мин и време-

нем накопления в каждой точке 20 с. Фазовый анализ проводили сопоставлением полученных дифрактограмм с базой данных PDF2. Относительную степень кристалличности (ОСК) рассчитывали по отношению суммарной интегральной интенсивности от кристаллической фазы к сумме суммарных интегральных интенсивностей от кристаллической и аморфной фаз.

Удельную поверхность по теории Брунауэра-Эммета-Теллера (BET), объем микро- и мезопор измеряли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на сорбтометре Quantachrome Nova 1200e. Расчеты удельной поверхности проводили методом многоточечной BET. Объем микропор в присутствии мезопор оценивали методом t-Plot. Распределение пор по размеру рассчитывали по модели Баррета-Джойнера-Халенды (BJH) по ветви десорбции.

Адсорбционные свойства полученных образцов характеризовали значениями равновесных адсорбционных емкостей по парам воды ($A_{\text{H}_2\text{O}}$) и бензола ($A_{\text{C}_6\text{H}_6}$) при 25 °С и $P/P_s = 0.8$ ⁹. Количество адсорбированного CO_2 (A_{CO_2}) определяли в проточном режиме из газовой смеси, содержащей 10.0% об. CO_2 , при 25 °С до постоянной массы.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены данные химического и фазового состава синтезированного цеолита NaKLSX.

Таблица 1

Химический, фазовый составы и ОСК высокодисперсного цеолита NaKLSX

Химический состав, % мас.				$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	ОСК, % отн.	Фазовый состав
Na_2O	K_2O	Al_2O_3	SiO_2			
15.7	7.1	33.5	43.7	2.0	98	FAU ¹⁰

Из представленных данных видно, что в присутствии двух щелочных катионов Na^+ и K^+ формируется структура высокодисперсного цеолита NaKLSX (молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.0$), полученный цеолит NaKLSX характеризуется высокой степенью кристалличности, близкой к 100% (табл.1).

Ранее было установлено ¹¹, что при синтезе цеолита типа LSX с максимальным содержанием обменных катионов непосредственно из исходной формы, происходит частичная аморфизация его кристаллической решетки. Поэтому в дальнейшем обменные формы синтезировали в две стадии. Сначала из исходной NaK-формы получали устойчивую Na-форму со степенью обмена не ниже 0.98, а затем из нее получали Li- и Ca-формы

цеолита LSX, что позволяло получать обменные формы цеолита типа LSX высокой степени кристалличности и с максимальным содержанием обменных катионов.

Ранее было установлено, что для процессов адсорбционной осушки и очистки воздуха от CO_2 лучше использовать цеолит LSX в Li-форме: максимальные значения адсорбционных емкостей по парам воды и CO_2 получены на образцах цеолита LiNaLSX со степенью обмена 0.83 ¹¹.

Однако из-за высокого спроса на литий его стоимость постоянно растет и, согласно прогнозам, эта тенденция сохранится и в дальнейшем. Следовательно, было важным разработать эффективные цеолитсодержащие адсорбенты для осушки и очистки воздуха от CO_2 со значительно более низким содержанием катионов лития. Поэтому посредством постепенной замены катионов Ca^{2+} на катионы Li^+ в цеолите $\text{Ca}_{(0.85)}\text{LSX}$, были синтезированы образцы $\text{CaLi}_{(0.10)}\text{LSX}$, $\text{CaLi}_{(0.15)}\text{LSX}$ и $\text{CaLi}_{(0.20)}\text{LSX}$ со степенью обмена 0.10; 0.15 и 0.20, соответственно.

На рис. 1 приведены данные РФА исследованных бикатионных форм цеолита CaLiLSX.

Данные РФА подтверждают, что все образцы имеют высокую степень кристалличности и при замене катионов Ca^{2+} , содержащихся в цеолите $\text{Ca}_{(0.85)}\text{LSX}$, на катионы Li^+ фазовых изменений не происходит.

Из приведенных в табл. 2 данных следует, что величина удельной поверхности цеолита LSX, после частичной замены катионов Ca^{2+} на катионы Li^+ , увеличивается с 529 $\text{м}^2/\text{г}$ у $\text{Ca}_{(0.85)}\text{LSX}$ до 592 $\text{м}^2/\text{г}$ у $\text{CaLi}_{(0.20)}\text{LSX}$. Величина общего объема пор возрастает на 7.8% при переходе от цеолита $\text{Ca}_{(0.85)}\text{LSX}$ к $\text{CaLi}_{(0.20)}\text{LSX}$. Наблюдаемое увеличение объема микропор и снижение объема мезопор исследуемых образцов можно объяснить более плотным распределением в кристаллической структуре цеолита LSX меньших по размеру катионов Li^+ по сравнению с замещаемыми катионами Ca^{2+} .

Таблица 2
Характеристики пористой структуры образцов цеолита типа LSX в смешанных CaLi-обменных формах по данным низкотемпературной (77 К) адсорбции-десорбции азота

Образец	S_{BET}^a , $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}^b$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}^c$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{общ}}^d$, $\text{см}^3/\text{г}$
$\text{Ca}_{(0.85)}\text{LSX}$	529	0.23	0.06	0.29
$\text{CaLi}_{(0.10)}\text{LSX}$	543	0.24	0.05	0.29
$\text{CaLi}_{(0.15)}\text{LSX}$	579	0.26	0.04	0.30
$\text{CaLi}_{(0.20)}\text{LSX}$	592	0.27	0.04	0.31

Примечание: а – удельная поверхность по теории BET; б – объем микропор; в – объем мезопор методом ВЈН; д – общий объем пор в расчете на единицу массы адсорбента

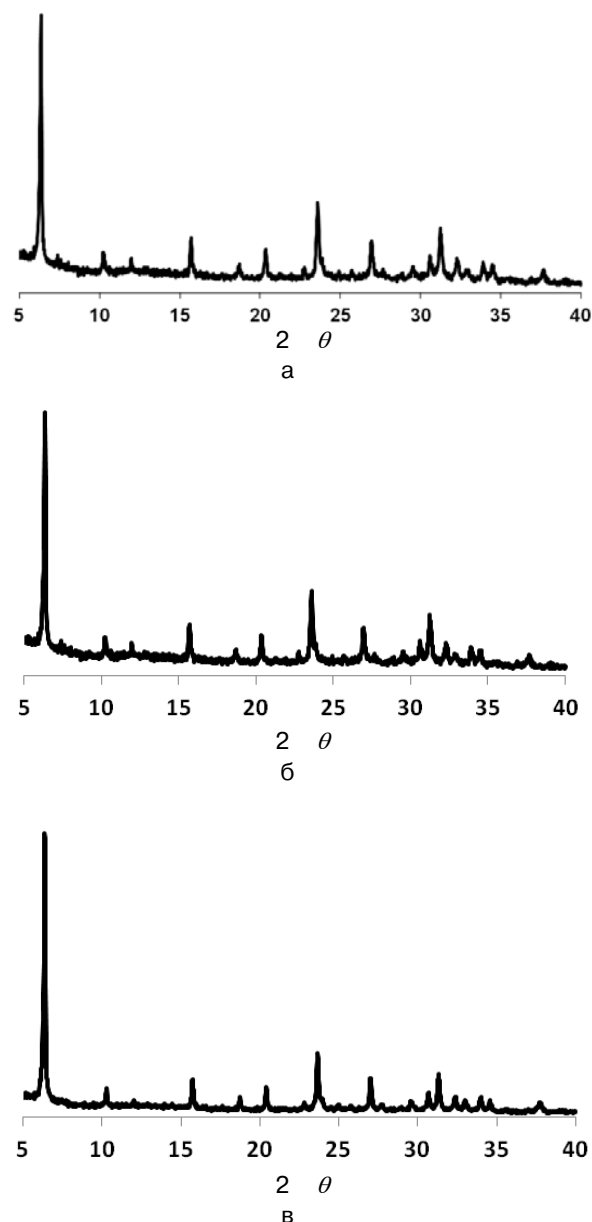


Рис. 1. Спектры РФА образцов смешанных форм цеолита LSX: а – $\text{CaLi}_{(0.10)}\text{LSX}$; б – $\text{CaLi}_{(0.15)}\text{LSX}$; в – $\text{CaLi}_{(0.20)}\text{LSX}$

Результаты изучения влияния природы и количества катионов Li^+ и Ca^{2+} в высокодисперсном цеолите LSX на значения адсорбционных емкостей по парам воды и бензола в равновесном режиме и по CO_2 в проточном режиме приведены в табл. 3.

Таблица 3
Адсорбционные характеристики смешанных обменных форм высокодисперсного цеолита LSX

Катионная форма цеолита	$A_{\text{H}_2\text{O}}$, $\text{мг}/\text{г}$	$A_{\text{C}_6\text{H}_6}$, $\text{мг}/\text{г}$	A_{CO_2} , $\text{мг}/\text{г}$
$\text{Ca}_{(0.85)}\text{LSX}$	229	277	120
$\text{CaLi}_{(0.10)}\text{LSX}$	241	278	121
$\text{CaLi}_{(0.15)}\text{LSX}$	265	288	130
$\text{CaLi}_{(0.20)}\text{LSX}$	286	290	145

Из табл. 3 следует, что замена катионов Ca^{2+} в цеолите $\text{Ca}_{(0.85)}\text{LSX}$ на катионы Li^+ приводит к увеличению значений адсорбционной емкости по воде с 229 до 286 мг/г, по бензолу с 277 до 290 мг/г и по углекислому газу с 120 до 145 мг/г. Эти данные показывают, что в цеолите $\text{CaLi}_{(0.20)}\text{LSX}$ достигаются значения $A_{\text{H}_2\text{O}}$, $A_{\text{C}_6\text{H}_6}$ и A_{CO_2} , близкие к значениям, полученным нами ранее для цеолита LiLSX с предельной степенью обмена ¹¹.

Таким образом, в работе синтезированы смешанные CaLi -формы высокодисперсного цеолита LSX высокой степени кристалличности со степенью обмена катионов Ca^{2+} на катионы Li^+ до 20%. Установлено, что с увеличением содержания ка-

тионов Li^+ в цеолите $\text{Ca}_{(0.85)}\text{LSX}$, значения удельной поверхности и общего объема пор цеолитов возрастают на 12.0 и 7.8 %, соответственно. Постепенная замена катионов Ca^{2+} в цеолите $\text{Ca}_{(0.85)}\text{LSX}$ на катионы Li^+ приводит к увеличению значений адсорбционных емкостей по воде и CO_2 на 25 и 21 %, соответственно. Полученный результат позволяет предположить, что цеолит $\text{CaLi}_{(0.20)}\text{LSX}$ (смешанная CaLi -форма цеолита LSX со степенью обмена катионов Ca^{2+} на катионы Li^+ , равной 20%) может использоваться в качестве эффективного адсорбента для процессов осушки воздуха и очистки его от диоксида углерода.

Литература

1. Baena-Moreno F.M., Rodriguez-Galan M., Alonso-Farinas B., Vilches Arenas L.F., Navarrete B. Carbon Capture and Utilization Technologies: A Literature Review and Recent Advances // *Util. Environ. Eff.* – 2019. – V.41, №12. – Pp.1403-1433.
2. Boer D.G., Langerak J., Pescarmona P.P. Zeolites as Selective Adsorbents for CO_2 Separation // *ACS Appl. Energy Mater.* – 2023. – V.6, №5. – Pp.2634-2656.
3. Siriwardane R.V., Shen M.S., Fisher E.P., Losch J. Adsorption of CO_2 on Zeolites at Moderate Temperatures // *Energy Fuels*. – 2005. – V.19, №3. – Pp.1153-1159.
4. Kodasma R., Feroso J., Sanna A. Li-LSX-zeolite evaluation for post-combustion CO_2 capture // *Chem. Eng. J.* – 2019. – V.358, №15. – Pp.1351-1362.
5. Xue C., Wei X., Zhang Z., Bai Y., Li M., Chen Y. Synthesis and Characterization of LSX Zeolite/AC Composite from Elutrilite // *Materials*. – 2020. – V.13, №16. – Pp.3469-3481.
6. Leonova A.A., Mel'gunov M.S. Alteration of Adsorption Selectivity of LSX Zeolite in Li^+ and H^+ forms towards CO_2 and N_2O // *Catal. Sustain. Energy*. – 2017. – V.4. – Pp.31-35.
7. Pavlova I.N., Travkina O.S., Garieva G.F. The Influence of Hydrogel Aging Conditions on the Crystal Size and Morphology of LSX Zeolite in the NaK-Form // *Petroleum Chemistry*. – 2020. – V.60, №8. – Pp.903-908.
8. Franklin E.E., Yang R.T., Xiong L. J., Yingshu L. Mixed-Cation LiCa-LSX Zeolite with Minimum Lithium for Air Separation // *AIChE Journal*. – 2018. – V.64, №2. – Pp.406-415.
9. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
10. Treacy M.J., Higgins, J.B. Collection of Simulated XRD Powder Patterns of Zeolites. – Amsterdam: Elsevier, 2001. – 152 p.
11. Pavlova I.N., Travkina O.S., Garieva G.F., Kutepov B.I. Activity of Various Cation-Exchange Forms of LSX and X Zeolites in CO_2 Adsorption // *Petroleum Chemistry*. – 2021. – V.61, №8. – Pp.925-931.

References

1. Baena-Moreno F.M., Rodriguez-Galan M., Alonso-Farinas B., Vilches Arenas L.F., Navarrete B. [Carbon Capture and Utilization Technologies: A Literature Review and Recent Advances]. *Util. Environ. Eff.*, 2019, vol.41, no.12, pp.1403-1433.
2. Boer D.G., Langerak J., Pescarmona P.P. [Zeolites as Selective Adsorbents for CO_2 Separation]. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2023, vol.6, no.5, pp.2634-2656.
3. Siriwardane R.V., Shen M.S., Fisher E.P., Losch J. [Adsorption of CO_2 on Zeolites at Moderate Temperatures]. *Energy Fuels*, 2005, vol.19, no.3, pp.1153-1159.
4. Kodasma R., Feroso J., Sanna A. [Li-LSX-zeolite evaluation for post-combustion CO_2 capture]. *Chem. Eng. J.*, 2019, vol.358, no.15, pp.1351-1362.
5. Xue C., Wei X., Zhang Z., Bai Y., Li M., Chen Y. [Synthesis and Characterization of LSX Zeolite/AC Composite from Elutrilite]. *Materials*, 2020, vol.13, no.16, pp.3469-3481.
6. Leonova A.A., Mel'gunov M.S. [Alteration of Adsorption Selectivity of LSX Zeolite in Li^+ and H^+ forms towards CO_2 and N_2O]. *Catal. Sustain. Energy*, 2017, vol.4, pp.31-35.
7. Pavlova I.N., Travkina O.S., Garieva G.F. [The Influence of Hydrogel Aging Conditions on the Crystal Size and Morphology of LSX Zeolite in the NaK-Form]. *Petroleum Chemistry*, 2020, vol.60, no.8, pp.903-908.
8. Franklin E.E., Yang R.T., Xiong L.J., Yingshu L. [Mixed-Cation LiCa-LSX Zeolite with Minimum Lithium for Air Separation]. *AIChE Journal*, 2018, vol.64, no.2, pp.406-415.
9. Kel'cev N.V. *Osnovy adsorbtsionnoy tekhniki* [Fundamentals of adsorption technology]. Moscow, Khimiya Publ., 1984, 592 p.
10. Treacy M.J., Higgins, J.B. [Collection of Simulated XRD Powder Patterns of Zeolites]. Amsterdam, Elsevier Publ., 2001, 152 p.
11. Pavlova I.N., Travkina O.S., Garieva G.F., Kutepov B.I. [Activity of Various Cation-Exchange Forms of LSX and X Zeolites in CO_2 Adsorption]. *Petroleum Chemistry*, 2021, vol.61, no.8, pp.925-931.

**К 100-летию профессора
АНДРЕЯ АЛЕКСАНДРОВИЧА ГУРЕЕВА
To the 100th anniversary of the professor
ANDREY ALEXANDROVICH GUREEV**



Заслуженный деятель науки и техники РСФСР, доктор технических наук, профессор Андрей Александрович Гуреев, известный ученый в области технологии и применения горюче-смазочных материалов, по праву входит в число ведущих исследователей и ученых-организаторов, усилиями которых создана и получила широкое признание новая прикладная наука – химмотология.

А. А. Гуреев родился 17 декабря 1923 г. в Москве. Отец Андрея в 1933 г. был репрессирован и выслан из Москвы. Воспитанием сына продолжала заниматься его мать Надежда Семеновна Заварицкая, которая была образованной женщиной и старалась привить сыну любовь к науке и поощряла его склонность к технике.

В июне 1941 г. Андрей Александрович закончил 10 классов 609-й школы г. Москвы, а в августе 1941 г. был призан в ряды Красной Армии и на-

правлен на учебу в военное училище в г. Куйбышеве. В 1943 г. он закончил учебу в училище и в звании лейтенанта был направлен в действующую армию на 4-й Украинский фронт. В 1944 г. после ранения был эвакуирован на лечение в тыл. После излечения в военном госпитале А. А. Гуреев поступил в 1944 г. на Военный факультет Московского нефтяного института. Этот факультет в 1947 г. был переведен в г. Калинин (ныне Тверь) и включен в состав Военной академии тыла и снабжения им. Молотова. Преподавателями, обучавшими Андрея Александровича на этом факультете, были И. Л. Гуревич, З. Е. Рабинович, А. А. Русецкий, А. И. Скобло и многие другие.

В 1949 г. А. А. Гуреев закончил Академию с отличием в звании капитана, получив диплом инженера-технолога по применению ГСМ. Окончание Академии с отличием давало ему право выбо-

ра места дальнейшей службы. Естественно, что этот выбор пал на сформированный в 1946 г. НИИ ГСМ МО и не только из-за того, что этот институт находился в родном городе, а главным образом потому, что, будучи еще слушателем академии, Андрей Александрович проявил определенную склонность к исследовательской работе.

Начало службы А. А. Гуреева в НИИ ГСМ МО совпало с периодом становления этого учреждения, когда на ключевые командные и руководящие должности были назначены известные в службе горячего офицеры-специалисты с учеными степенями и опытные практики. В институте в эти годы работало и много молодых офицеров и гражданских специалистов, недавно закончивших вузы. А. А. Гуреев быстро нашел свое место в решении неотложных научных и практических задач, которые стояли в то время перед институтом. Важнейшей из этих задач было повышение качества автомобильных бензинов. Этому направлению Андрей Александрович остался верен до конца жизни.

В 1954 г. Андрей Александрович на Ученом совете Московского нефтяного института под председательством Н. И. Черножукова защитил кандидатскую диссертацию на тему «Исследование влияния металлов и металлоорганических антидетонаторов на окисление топлив, содержащих непредельные углеводороды».

В 1959 г. А. А. Гуреев совместно с Зинаидой Александровной Саблиной издает первую отечественную монографию по присадкам к топливам: «Присадки к моторным топливам».

Работы Андрея Александровича, проведенные за период с 1949 г. по 1965 г., были обобщены в докторской диссертации «Исследование эксплуатационных свойств автомобильных бензинов и путей их улучшения», которая была защищена на Ученом совете МИНХ и ГП им. И. М. Губкина в марте 1966 г.

Результаты исследований А. А. Гуреева, изложенные в докторской диссертации, были реализованы в новом ГОСТ 2084-67 на автомобильные бензины, которым впервые было установлено деление бензинов по испаряемости на два вида: летний и зимний, а также были откорректированы требования к ряду других показателей качества.

Андрей Александрович поддерживал тесные деловые связи с главными конструкторами ведущих автозаводов ЗИЛ, ГАЗ и АЗЛК, заведующими кафедрами эксплуатации автомобилей и двигателей МАДИ и МАМИ, руководителями и ведущими учеными прикладных отраслевых институтов.

Росту научного авторитета А. А. Гуреева способствовала также и педагогическая деятель-

ность, которую он начал в 1962 г. в МАДИ на кафедре эксплуатации автомобилей, читая курс лекций по применению ГСМ.

Высокая научная эрудиция и значительные практические результаты исследований, проведенных А. А. Гуреевым в 25-ом НИИ МО, заслуженно выдвинули его, наряду с такими маститыми учеными института старшего поколения, как Константин Карлович Папок, Борис Витальевич Лосиков, Соломон Эфраимович Крейн, Евгений Григорьевич Семенидо, Борис Абрамович Энглин, Игорь Владимирович Рожков и др., в число создателей новой прикладной науки – химмотологии.

Новое научное направление получило и организационное оформление. По постановлению Совета Министров СССР 25 НИИ МО в 1969 г. был преобразован в 25 Государственный НИИ МО (ГосНИИ по химмотологии) с приданием ему функций Методического химмотологического центра.

В институте было создано несколько новых отделов, в том числе и отдел топлив для дизельных и карбюраторных двигателей, начальником которого был назначен Андрей Александрович.

Продолжая педагогическую деятельность в МАДИ, А. А. Гуреев через аспирантуру этого института готовил кандидатов наук, а также вместе с Р. Я. Ивановой и Н. В. Щеголевым пишет учебник для вузов по курсу «Автомобильные эксплуатационные материалы».

В марте 1970 г. А. А. Гурееву присваивается ученое звание профессора.

В конце 1972 г. начинается новый этап в жизни А. А. Гуреева. По приглашению ректора МИНХ и ГП им. И.М.Губкина В. Н. Виноградова Андрей Александрович возглавил кафедру химии и технологии масел и смазок по совместительству с работой в 25 ГосНИИ МО. Кафедра, которой заведовал А. А. Гуреев, была организована и более 20 лет возглавлялась одним из ведущих специалистов страны по применению нефтепродуктов профессором Н. И. Черножуковым. После его кончины более полугодом заведующим кафедрой был профессор Б. В. Лосиков. В 1972 г. докторов наук и профессоров на кафедре не было. С приходом Андрея Александровича профиль деятельности кафедры и круг интересов заведующего начали постепенно видоизменяться и сближаться и стал приобретать химмотологический характер.

Создание с приходом Андрея Александровича творческой обстановки на кафедре, широкие научные связи кафедры с учебными, научно-исследовательскими и производственными организациями позволили усилить подготовку научных кадров. В 1980 г. защитили докторские диссертации

ции И. Г. Фукс и Л. П. Казакова, увеличилось число кандидатских диссертаций из состава сотрудников и аспирантов кафедры.

В 1980 г. совместным приказом Минвуза СССР и Миннефтехимпрома СССР кафедра была определена как базовая в системе подготовки кадров для нефтеперерабатывающей промышленности. Химмотологическая направленность деятельности кафедры была закреплена в изменении ее названия: «Кафедра химии и технологии смазочных материалов и химмотологии».

Наряду с большой организаторской работой по укреплению авторитета кафедры и повышению эффективности ее учебно-методической работы, Андрей Александрович занялся усиленной подготовкой учебников и учебных пособий по основным направлениям деятельности кафедры.

В 1976 г. под редакцией А. А. Гуреева выходит книга «Топлива, смазочные материалы для эксплуатации автомобилей и тракторов в северных районах»; в 1981 г. А. А. Гуреевым совместно с Ю. М. Жоровым и Е. В. Сидович издана книга «Производство высокооктановых бензинов»; в 1982 г. А. А. Гуреевым совместно с Г. М. Камфером была издана монография «Испаряемость топлив для поршневых двигателей». В 1984 г. основные положения о методах, используемых в химмотологии топлив, обобщаются в книге «Квалификационные методы испытаний нефтяных топлив». В 1986 г. А. А. Гуреевым совместно с И. Г. Фуксом и В. Л. Лашхи создан первый учебник по новой дисциплине «Химмотология».

Значительное место в жизни Андрея Александровича, наряду с руководством кафедрой, чтением лекций, подготовкой аспирантов, исследовательской работой, занимала активная общественно-научная деятельность.

С 1970 г. и до конца жизни он был председателем Комиссии научной экспертизы по дизельным топливам при Госстандарте. В 1978 г. Андреем Александровичем была организована и возглавлена секция химмотологии при Центральном правлении Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева. Госкомитетом по науке и технике СССР, а затем и Министерством науки, высшего образования и технической политики России в октябре 1992 г. А. А. Гуреев был назначен научным руководителем комплексного проекта «Горюче-смазочные материалы» Национальной программы «Высокоскоростной экологически чистый транспорт». А. А. Гуреев также являлся членом комиссии по энергетике транспорта АН СССР, членом Межведомственного координационного совета по проблемам расширения ресурсов и экономики моторных топлив при Госплане СССР, членом сек-

ции нефтепереработки Научно-технического совета Миннефтехимпрома СССР и ВНИИ НП.

А. А. Гуреев был председателем Специализированного совета по присуждению степени доктора наук при ГАНГ им. И. М. Губкина, членом Специализированного докторского совета ВНИИ НП, членом редколлегии издательства «Химия» и журнала «Химия и технология топлив и масел».

Андрей Александрович был инициатором становления и подготовки специалистов в области химмотологических знаний для Узбекистана и Грузии, создал ячейки ученых-химмотологов, преподавателей на базе Ташкентского автомобильного и Грузинского политехнического институтов, способствуя организации в их стенах новой специальности «Автосервис и ресурсосбережение». Андрей Александрович поддерживал и постоянно расширял деловые международные связи. Им опубликовано более 400 статей в отечественных и зарубежных журналах, более 20 книг, 3 учебника, получено более 40 авторских свидетельств на изобретения, значительная часть которых используется в народном хозяйстве.

Он подготовил более 40 кандидатов наук, в том числе и из иностранных государств.

За внедрение результатов своей творческой деятельности А. А. Гуреев награжден золотой, двумя серебряными и бронзовой медалями ВДНХ. За разработку и внедрение ассортимента ингибированных покрытий для защиты от коррозии легковых автомобилей ему в 1977 г. была присуждена премия им. И. М. Губкина. В 1980 г. А. А. Гурееву было присвоено звание «Почетный нефтехимик СССР», а в 1983 г. – «Заслуженный деятель науки и техники РСФСР» и «Почетный работник нефтеснабжения РСФСР».

Андрей Александрович был награжден орденами Отечественной войны II степени и Красной Звезды и 14 медалями СССР.

28 января 1994 г. А. А. Гуреев закончил свой жизненный путь и был похоронен в Москве.

Главным в жизни А. А. Гуреева были глубокая любовь и преданность к избранной специальности, огромная трудоспособность, доброжелательное отношение к людям, готовность прийти на помощь к тем, кто в ней нуждается. Доброта Андрея Александровича и его мягкий, ровный характер удивительно сочетались с высокой требовательностью. Его увлеченность химмотологией, высочайший профессионализм, справедливость и благожелательность, неистощимый юмор и оптимизм снискали ему глубокое уважение студентов, преподавателей, научных сотрудников, инженерно-технических работников и руководителей многих учебных институтов, научно-исследовательских учреждений и промышленных предприятий.