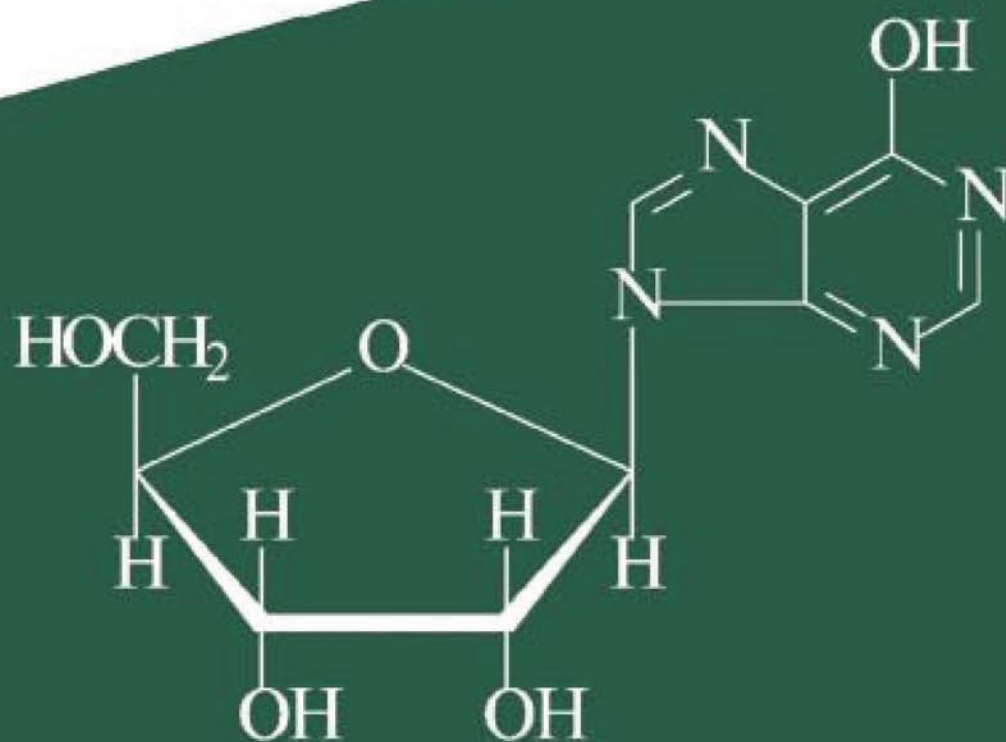


12+



ISSN 0869-8406

БАШКИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ



Том 31 №4 2024

12+ БАШКИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Основан в 1993 г.

Выходит 4 раза в год

УЧРЕДИТЕЛИ:

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

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

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

ИЗДАТЕЛЬ:

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

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

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

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

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

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

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

РЕДКОЛЛЕГИЯ

НАТАЛИНИ Бенедетто – профессор Университета Перуджа, Италия

ИЛИШ Иштван – руководитель института фармацевтического анализа Университета Сегед, Венгрия

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

АХМЕТОВ Арслан Фаритович – академик 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 10.12.2024. Дата выхода в свет 16.12.2024.

Формат 60x84 ¹/₈. Усл. печ. л. 16,25. Тираж 500 экз. Заказ №164.

Содержание

Contents

Профессор Михаил Юрьевич Долوماتов
К 70-летию со дня рождения

5 On the 70th anniversary
of Professor M. Yu. Dolomatov

Раздел 1.4.3.

Органическая химия

Красникова Н. В., Ясонов В. С., Наметкина А. А.,
Данилова А. С., Красников С. В.
Бинадерные комплексы меди(II) с анионами
1-адамantanкарбоновой, 4-(1-адамантил)бензойной кислот,
их *L*-валиновых производных
и пиридином: синтез и характеристика

7 Krasnikova N. V., Yasonov V. S., Nametkina A. A.,
Danilova A. S., Krasnikov S. V.
Binuclear Copper(II) Complexes with Anions
of 1-Adamantanecarboxylic, 4-(1-Adamantyl)Benzoic Acids
and Their *L*-Valine Derivatives and Pyridine:
Synthesis and Characterization

Халилова Ю. А., Нурланова С. Н., Маракаева Е. А.,
Бадикова А. Д., Файзуллина Л. Х.
Изучение токсичности левоглюкозенона и цирена

16 Khalilova Yu. A., Nurlanova S. N., Marakaeva E. A.,
Badikova A. D., Faizullina L. Kh.
Study of Toxicity of Levoglucosenone and Cyrene

Джафарова Н. А.
Применение циркониевых катализаторов
в реакциях окисления органических субстратов

20 Djafarova N. A.
Application of Zirconium Catalysts
in Oxidation Reactions of Organic Substrates

Крайкин В. А., Батталов Э. М., Салазкин С. Н.
Бромированные полидифениленфталиды как полимерные
фотоинициаторы для виниловых мономеров

30 Kraikin V. A., Battalov E. M., Salazkin S. N.
Brominated Polydiphenylenephthalides as Polymeric
Photoinitiators for Vinyl Monomers

Чанышева А. Р., Привалов Н. В., Зорин В. В.
Стереоселективное биовосстановление
гептан-2-она и октан-2-она, катализируемое
клетками *Petroselinum Crispum*

35 Chanysheva A. R., Privalov N. V., Zorin V. V.
Stereoselective Bioreduction
of Heptan-2-One and Octan-2-One Catalyzed
by *Petroselinum Crispum* Cells

Ахметова В. Р., Рахимова Е. Б.
Циклотиометилирование полиакриламида
с помощью формальдегида и сероводорода

39 Akhmetova V. R., Rakhimova E. B.
Cyclothiometylation of Polyacrylamide
with Formaldehyde and Hydrogen Sulfide

Раздел 1.4.9.

Биоорганическая химия

Лубянов А. А., Яхин О. И., Ахмадиев Н. С.,
Зайнуллин Р. А., Валишина А. И., Заманова Р. Ф.
Оценка токсичности аминометилированных
производных 1,2,4-триазола и 2-нафтола
с использованием тест-объекта *Chlorella Vulgaris*

43 Lubyantsev A. A., Yakhin O. I., Akhmediev N. S.,
Zainullin R. A., Valishina A. I., Zamanova R. F.
Toxicity Assessment of Aminomethylated
Derivatives of 1,2,4-Triazole and 2-Naphthol
to *Chlorella Vulgaris* as Test Object

Раздел 1.4.12.

Нефтехимия

Мамедов С. Э., Ахмедова Н. Ф.,
Гасанзаде С. Э., Мирзалиева С. Э.
Влияние природы и концентрации металлов (Re, Zr)
на каталитические свойства цеолита ЦВН
в превращении прямогонной бензиновой фракции

50 Mamedov S. E., Akhmedova N. F.,
Gasanzade S. E., Mirzalieva S. E.
The Influence of the Nature and Concentration of Metals
(Re, Zr) on the Catalytic Properties of Zeolite TsVN
in the Conversion of Straight-Run Gasoline Fraction

Куляшова И. Н., Григорьева С. С., Ермолаева Н. В.,
Афонина А. Д., Бабанкина К. М.
Синтез и исследование добавки на основе акриламида
для модифицирования лигносульфонатного реагента

55 Kulyashova I. N., Grigorieva S. S., Ermolaeva N. V.,
Afonina A. D., Babankina K. M.
Synthesis and Study of Acrylamide Based Additive
for Modification of Lignosulfonate Reagent

Рустамов С. Т., Расулов Ч. К., Нагиева М. В.
Синтез, свойства и антиоксидантная активность
пространственно-затрудненных фенолов

61 Rustamov S. T., Rasulov Ch. Q., Naghiyeva M. V.
Synthesis, Properties and Antioxidant Activity
of Hindered Phenols

Кудрявцева М. С., Петухов А. Н.,
Шаблыкин Д. Н., Степанова Е. А.
Влияние пропана на эффективность удаления
сероводорода из природного газа
технологией газогидратной кристаллизации

74 Kudryavtseva M. S., Petukhov A. N.,
Shablykin D. N., Stepanova E. A.
Influence of Propane on the Efficiency
of Hydrogen Sulfide Removal from Natural Gas
by Gas Hydrate Crystallization Technology

Содержание

Contents

Раздел 1.4.12.

Сахибгареев С. Р., Бадикова А. Д., Султанова М. Р.,
Мустафин А. Г., Ганиев Л. Р., Дедкова О. В.
**Каталитическая переработка бензина
термического крекинга в расплаве катализатора**

80 Sakhibgareev S. R., Badikova A. D., Sultanova M. R.,
Mustafin A. G., Ganiev L. R., Dedkova O. V.
**Catalytic Processing Thermal Cracking
Gasoline in a Melt Catalyst**

Раздел 2.6.10.

Латыпов О. Р., Ямщикова С. А., Антонов А. В.,
Даминев Р. Р., Латыпова Д. Р., Туркин И. С.
**Эффективность использования модификаторов
и наполнителей в порошковых лакокрасочных материалах**

86 Latypov O. R., Yamshchikova S. A., Antonov A. V.,
Daminev R. R., Latypova D. R., Turkin I. S.
**Efficiency of Using Modifiers and Fillers
in Powder Paint and Varnish Materials**

Раздел 2.6.12.

Хамадалиева Г. М., Баулин О. А., Рахимов М. Н.,
Мансурова П. Э., Пермяков И. П.
**Низкомолекулярный полиэтилен как альтернатива
депрессорным присадкам**

92 Khamadalieva G. M., Baulin O. A., Rakhimov M. N.,
Mansurova P. E., Permyakov I. P.
**Low Molecular Weight Polyethylene as an Alternative
to Cold Flow Improvers**

Ремизов А. Л., Коледин С. Н.
**Разработка программного обеспечения
для моделирования каталитического процесса
получения арктического дизельного топлива**

96 Remizov A. L., Koledin S. N.
**Software Development for Catalytic
Process Simulation of Arctic
Diesel Fuel Production**

Маркелов М. Е., Ахметов Р. Ф.,
Набиева А. Р., Шамова Н. А.
**Математическая модель машинного обучения
для определения показателей качества продукции
установки гидроочистки дизельного топлива**

102 Markelov M. E., Akhmetov R. F.,
Nabieva A. R., Shamova N. A.
**Machine-Learning Mathematical Model
for Measurements of Product Quality
of Diesel Fuel Hydrotreatment Plant**

Раздел 2.6.13.

Процессы и аппараты химических технологий

Голованчиков А. Б., Меренцов Н. А., Персидский А. В.,
Гендлер А. С., Левшина Е. В., Топилин М. В.
**Расчет порозности и удельной поверхности колец Рашига
при их упорядоченной установке в насадочных колонных
массообменных аппаратах**

106 Golovanchikov A. B., Merentsov N. A., Persidskiy A. V.,
Gendler A. S., Levshina E. V., Topilin M. V.
**Calculations of Raschig Ring Porosity and Specific Surface
Area in Their Ordered Installation in Packed Column Mass
Exchange Apparatuses**

Раздел 1.4.2

Аналитическая химия

Пышкин А. А., Хамитов Э. М., Шишлов Н. М., Иванов С. П. 113
**Отнесение ИК-спектров комплекса 5-(1-пентил-4-метил-
1,2,3-триазол-4-ил)-6-метилурацила с хлоридом меди (II)**

Pyshkin A. A., Khamitov E. M., Shishlov N. M., Ivanov S. P.
**IR Spectra of the 5-(1-Pentyl-4-Methyl-1,2,3-Triazol-4-Yl)-6-
Methyluracil Complex with Copper(II) Chloride**

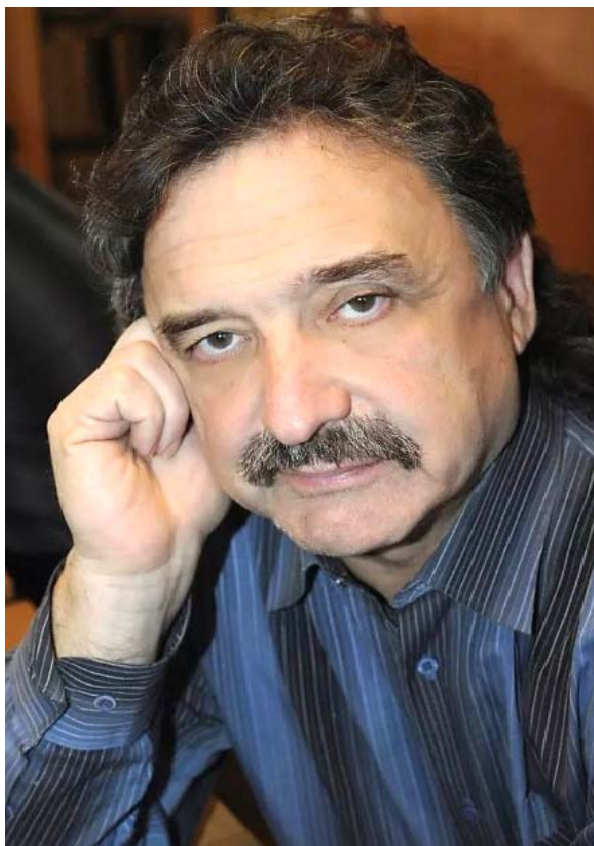
Крайкин В. А., Носовская И. И., Гилева Н. Г. 118
**Совместное определение псевдодихлорангидрида
4',4''-бис-(2-карбоксибензоил)терфенила
и политерфениленфталида в реакционной массе
спектрофотометрическим методом**

Kraikin V. A., Nosovskaya I. I., Gileva N. G. 118
**Joint Determination
of 4',4''-Bis-(2-Carboxybenzoyl)Terphenyl
Pseudodichloroanhydride and Polyterphenylenephthalide
in the Reaction Mass by Spectrophotometric Method**

Сякаев Р. С., Бижанова Г. Г.,
Сидельников А. В., Мустафин А. Г. 124
**Темпоральный подход к вольтамперометрическому
распознаванию витаминов группы В с использованием
электрополимеризации о-анизида и машинного обучения
по методу главных компонент**

Syakaev R. S., Bizhanova G. G.,
Sidelnikov A. V., Mustafin A. G. 124
**A Temporal Approach to the Voltammetric Recognition
of B Vitamins Using o-Anisidine Electropolymerization
and Machine Learning Using the
Principal Component Method**

Профессор Михаил Юрьевич Доломатов ***К 70-летию со дня рождения***



1 ноября 2024 г. исполнилось 70 лет Михаилу Юрьевичу Доломатову – известному физико-химику, доктору химических наук, кандидату технических наук, профессору, заслуженному Деятелю науки Республики Башкортостан. Михаил Юрьевич является профессором кафедры технологии нефти и газа Уфимского государственного нефтяного технического университета (УГНТУ), профессором кафедры электроники и физики наноструктур Уфимского университета науки и технологий (УУНиТ), начальником лаборатории углеродных технологий и спектроскопии УГНТУ (ЛУТиС) при межвузовском кампусе Евразийского научного образовательного центра.

М.Ю. Доломатовым разработана физико-химическая теория многокомпонентных систем с хаосом химического состава и сформировано новое научное направление – электронная феноменологическая спектроскопия. Кроме того, им разработаны математические модели сложных природных и технических систем с использованием принципов статистической термодинамики, в частности математическая модель распределения органического вещества в межзвездной среде, предсказано существование различных сложных

органических молекул в космосе. В течение последних лет М.Ю. Доломатов совместно со специалистами в различных областях разрабатывает методы контроля свойств сложных веществ, совместно с учеными в области медицины разработаны новые спектроскопические методы диагностики состояния человеческого здоровья. В последние годы Михаил Юрьевич успешно работает над проблемой создания новых материалов для полупроводниковой электроники и композитов.

Михаил Юрьевич является автором свыше 1200 научных работ, многие из которых опубликованы в ведущих журналах и известны в России и за рубежом. Он автор 20 монографий и 90 патентов на изобретения.

Профессор М.Ю. Доломатов руководил 22 успешно защищенными кандидатскими и одной докторской диссертациями. Многие его изобретения внедрены в производство. За выдающиеся научные достижения М.Ю. Доломатову было присвоено звание «Человек года 2011» по версии Американского биографического института (American Biographical Institute) и звание «Человек года 2012».

Научные интересы Михаила Юрьевича сосредоточены в следующих областях: моделирование сложных систем; химическая физика многокомпонентных систем с хаосом химического состава; разработка многофункциональных полимерных и углеродных материалов с заданными свойствами.

За трудовые и научные достижения М.Ю. Доломатов отмечен отечественными и зарубежными наградами: Изобретатель СССР (1991 г.), «Заслуженный деятель науки Республики Башкортостан» (2014 г.), Премия симпозиума Nanotechnology of Europe (Berlin, 2009 г.); Звание «Человек года-2011» в области физики по версии Американского биографического института (American Biographical Institute); Диплом Американского биографического института (American Biographical Institute) за выдающийся вклад в развитие физики и физической химии (2012 г.); Звание «Международный человек года-2012» по версии Международного биографического центра Кембридж, Великобритания (International Biographical Centre Cambridge, England).

За высокие профессиональные достижения и трудовые заслуги профессор М.Ю. Доломатов удостоен ведомственных наград: Серебряная медаль ВДНХ СССР (1988 г.), Почетная грамота Городского совета г. Уфы в 2001 г. за развитие науки и подготовки кадров, Медаль КПРФ к 300-летию со дня рождения М.В. Ломоносова (2012 г.), Золотая медаль Фонда А.М. Бутлерова им. Академика Н.С. Зефинова, Диплом победителя 1 степени на 2 Всероссийском конкурсе на лучший учебник в направлении Физико-математические науки (г. Саратов, 17.04.2022 г.), Почетная грамота управления по культуре и искусству г. Уфы за многолетний подвижнический труд в сохранении истории и культуры родного края (2023 г.), Диплом ПАО Газпромнефть за вклад в развитие совместных научных и образовательных проектов (2023 г.), Лауреат премии Фонда А.М. Бутлерова за цикл работ

по новым оптическим методам исследования реакционной способности углеводов и гетеросоединений (г. Казань, 28.02.2018 г.), Лауреат конкурса им. Первопечатника Ивана Федорова Российской Инженерной академии за монографию «Прогнозирование физико-химических свойств компонентов сложных углеводородных систем с применением топологических дескрипторов» (г. Москва, 2021 г.).

М.Ю. Доломатов ведет большую общественную работу и является: членом диссертационного совета «Химия и технология топлива и высокоэнергетических веществ» при УГНТУ; членом диссовета по технологии органического синтеза, топлив и высокоэнергетических веществ УРФУ, членом Американского химического общества; членом БО Научного Совета РАН по методологии искусственного интеллекта; членом редколлегии журнала «Бутлеровские сообщения» (Казань); членом редколлегии журнала «Электротехнические системы и информационные комплексы» (УГНТУ); членом редколлегии журнала «Сборник трудов Астраханского политехнического университета» (Астрахань); Руководителем межвузовского регионального семинара по синергетике «Актуальные проблемы исследования сложных систем»; членом Российского профессорского собрания; членом Уфимского общества краеведов.

Совместно с коллегами из физико-технического института УУНиТ изданы 2 учебника, рекомендованные УМО высшего образования для студентов вузов, обучающихся по естественно-научным направлениям. Профессор М.Ю. Доломатов осуществляет руководство выпускными квалификационными работами студентов и аспирантов, читает специальные курсы по магистерской программе 18.04.01 «Химия и технология функциональных углеродных материалов». Михаил Юрьевич пользуется заслуженным уважением среди коллег и авторитетом среди студентов и выпускников.

Кафедра электроники и физики наноструктур УУНиТ, лаборатория углеродных технологий и спектроскопии УГНТУ при межвузовском кампусе Евразийского НОЦ и редколлегия Башкирского химического журнала поздравляют Михаила Юрьевича Доломатова с Юбилеем! Счастья, долголетия и новых научных достижений!

Н. В. Красникова (к.х.н., доц.), В. С. Ясонов (асп.), А. А. Наметкина (асп.),
А. С. Данилова (инж.), С. В. Красников (д.х.н., н.с.)

БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) С АНИОНАМИ 1-АДАМАНТАНКАРБОНОВОЙ, 4-(1-АДАМАНТИЛ)БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТ, ИХ *L*-ВАЛИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ И ПИРИДИНОМ: СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА

Ярославский государственный технический университет,
кафедра химической технологии биологически активных веществ и полимерных композитов
150023, г. Ярославль, Московский проспект, 88; e-mail: kamkinanv@ystu.ru

N. V. Krasnikova, V. S. Yasonov, A. A. Nametkina, A. S. Danilova, S. V. Krasnikov

BINUCLEAR COPPER(II) COMPLEXES WITH ANIONS OF 1-ADAMANTANECARBOXYIC, 4-(1-ADAMANTYL)BENZOIC ACIDS AND THEIR *L*-VALINE DERIVATIVES AND PYRIDINE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

Yaroslavl State Technical University
88, Moskovskiy Prospekt Str., 150023, Yaroslavl, Russia; e-mail: kamkinanv@ystu.ru

Синтезированы смешаннолигандные комплексы меди(II) состава $[Cu^{2+}_2(AdXCOO^-)_4(Py)_2]$, где $AdXCOO^-$ – кислотный остаток 1-адамантанкарбонической, 4-(1-адамантил)бензойной кислот, их *L*-валиновых производных, с пиридином (Py) в качестве N-донорного лиганда. Новые комплексы охарактеризованы с использованием спектроскопических методов (ИК, УФ-вид и 1H ЯМР) и элементного анализа, на основе данных которых подтверждено их биядерное строение с бидентантной мостиковой координацией карбоксилатных лигандов. Синтезированные комплексы представляют интерес в качестве потенциальных терапевтических агентов с противовоспалительной и противораковой активностью в сочетании с низкой токсичностью.

Ключевые слова: 1-адамантанкарбоническая кислота; 4-(1-адамантил)бензойная кислота; биядерные комплексы; *L*-валин; карбоксилатные комплексы меди(II); пиридин.

Медь – один из важных микроэлементов, играющий ключевую роль во многих клеточных процессах и имеющий решающее значение для функционирования ряда ферментов и белков, которые участвуют в энергетическом метаболизме, дыхании, синтезе ДНК и т.д. ^{1, 2}. Основные функ-

Mixed ligand complexes a general formula $[Cu^{2+}_2(AdXCOO^-)_4(Py)_2]$, where $AdXCOO^-$ is an acid residue of 1-adamantanecarboxylic, 4-(1-adamantyl) benzoic acids and their *L*-valine derivatives with pyridine (Py) in as an N-donor ligand, were synthesized. New complexes were characterized using spectroscopic methods (IR, UV-vis and 1H NMR) and elemental analysis, based on the data of which their binuclear structure with bidentant bridging coordination of carboxylate ligands was confirmed. The synthesized complexes are of interest as potential therapeutic agents with anti-inflammatory and anticancer activity in combination with low toxicity.

Key words: 1-adamantanecarboxylic acid; 4-(1-adamantyl)benzoic acid; binuclear complexes; carboxylate copper(II) complexes; pyridine; *L*-valine.

ции комплексов ионов меди с биомолекулами включают протекание реакций окисления и восстановления, в которых они непосредственно реагируют с молекулярным кислородом, образуя свободные радикалы ². Комплексы меди(II), включающие разнообразные органические лиганды, являются постоянным объектом большого количества исследований в медицинской и бионе-

Дата поступления 21.04.24

органической химии, поскольку многие из них представляют собой потенциальные терапевтические агенты ^{1–3}, а также биосенсоры ⁴. Так, например, получены комплексы меди(II) на основе лекарственных средств с антимикробным ⁵, антибактериальным ⁶, противовоспалительным ^{7, 8}, противовирусным ⁹, противогрибковым ¹⁰ действием, которые продемонстрировали повышенную активность по сравнению со свободными лекарствами и низкую токсичность.

Особое значение имеют комплексы меди(II) с анионами аминокислот и коротких пептидов, обладающие противораковой активностью. В частности, для глицината меди(II) установлена цитотоксическая активность по отношению к раковым клеткам желудка SNU484 и SNU638, вероятно, реализующаяся посредством апоптотического механизма ¹¹. Хорошо себя зарекомендовало новое семейство противоопухолевых препаратов Casioreinas[®], из которых первоначально наиболее перспективными оказались хелатные трехкомпонентные комплексы общей формулы $[\text{Cu}(\text{N}-\text{N})(\text{O}-\text{N})]\text{NO}_3$, где O–N – остаток аминокислот глицина, валина или серина и др., а N–N – фенантролин, или бипиридин, или их гомологи ^{2, 12}. Некоторые из этих соединений, в тестах как *in vivo*, так и *in vitro* показали антипролиферативную, цитотоксическую, цитостатическую и противоопухолевую активности с многообещающими результатами и были одобрены для клинических испытаний. Предполагаемый механизм цитотоксического действия данных соединений, как было установлено на примере производных L-валина, заключается в фрагментации ДНК под действием активных форм кислорода, образующихся при тиол-опосредованном восстановлении меди(II) до меди(I) ¹³. В настоящее время большие надежды в качестве лекарственных кандидатов подают комплексы меди(II) на основе дипептидов с гидрофобными боковыми заместителями, таких как Gly-Val, Phe-Val и др., и 4,7-дифенил-1,10-фенантролина как N,N-донорного лиганда, превосходящие по цитотоксической активности более ранние аналоги ¹⁴.

Для комплексов меди(II) с анионами нестероидных противовоспалительных средств (НПВС), содержащих карбоксилатный фрагмент, и N-донорными лигандами на широкой группе соединений (салицилаты, ибупрофен, кетопрофен, индометацин, диклофенак и т.д.) было показано, что они превосходят по активности свободные НПВС и проявляют пониженную гастротоксичность ^{3, 15, 16}. Кроме того, получены доказательства, что сами НПВС обладают противораковыми свойствами *in vitro*, а также имеется взаимосвязь

между их использованием и снижением риска развития различных видов рака ¹⁷.

Для дальнейшего поиска новых и эффективных комплексов меди(II) с мультитаргетной активностью решающую роль играет выбор органических лигандов. Ранее нами был показан высокий потенциал в качестве НПВС натриевых солей аминокислотных производных 4-(1-адамантил)бензойной кислоты, которые превосходили в испытаниях *in vivo* по противовоспалительной и анальгетической активности широко применяемые фармацевтические препараты сравнения и были низкотоксичны, причем лидером оказалось производное гидрофобной аминокислоты L-валина ^{18, 19}. Кроме этого, известно, что аминокислотные производные 1-адамантилуксусной кислоты могут эффективно ингибировать растворимую эпоксигидролазу (sEH), которая является одной из важных мишеней для преодоления воспалительных и болевых состояний ²⁰. Из ряда данных также следует, что стратегия введения фрагмента адамантана в структуру лигандов координационных соединений хорошо себя зарекомендовала для увеличения цитотоксической активности за счет повышения их проницаемости через клеточные мембраны ²⁰.

Комплексы меди(II) с анионами некоторых N-защищенных α -аминокислот (N-ацетил, N-бензоил) в присутствии N-доноров и без них ранее были синтезированы и охарактеризованы ^{21, 22}, но данные о карбоксилатных комплексах меди(II) с фрагментом адамантана в структуре лигандов практически отсутствуют. В связи с этим целью настоящей работы являлся синтез и характеристика новых карбоксилатных комплексов меди(II) с анионами 1-адамantanкарбоновой, 4-(1-адамантил)бензойной кислот, их L-валиновых производных и пиридином.

Материалы и методы

В настоящей работе использовались коммерчески доступные реактивы, а именно, ацетат меди(II) моногидрат (чда, 99.1%, Россия), хлорид меди(II) дигидрат (ч, 98.7%, Россия), ацетонитрил (хч, Экос-1), ДМСО (хч, Экос-1), этиловый спирт (96%), пиридин (хч, 99.5%, Экос-1). Исходные карбоновые кислоты с фрагментом адамантана были синтезированы по известным методикам, а именно, 1-адамantanкарбоновая кислота из 1-бромадамантана ²³, 4-(1-адамантил)бензойная кислота из 4-(1-адамантил)толуола ¹⁸, из которых далее были получены их соответствующие L-валиновые производные ^{18, 19}.

Элементный анализ выполняли с использованием C,H,N,S-анализатора FLASH EA 1112.

Спектры ИК регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Spectrum RX1 (PerkinElmer) методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 4000–400 см⁻¹. Спектры УФ-вид получали с использованием спектрофотометра «Экрос» ПЭ-5400УФ для растворов комплексов в CH₃CN или ДМСО (концентрация комплексов 0.1–5.0 ммоль/л). Спектры ¹H ЯМР записывали на приборе Varian «VXR-400» (рабочая частота 400 МГц) в растворе ДМСО-*d*₆. Молярную электрическую проводимость измеряли для растворов комплексов в ДМСО (концентрация 1.0 ммоль/л) на кондуктометре Эксперт-002-2-6-п.

Методика синтеза комплексов меди(II) с анионами 1-адамантанкарбоновой (1), 4-(1-адамантил)бензойной кислот (2) и их *L*-валиновых производных (3, 4). К раствору навески 2 ммоль исходной карбоновой кислоты в 10 мл этилового спирта добавляли 0.40 г (0.33 мл) раствора NaOH с концентрацией 20% для нейтрализации до pH = 7. Полученный раствор медленно упаривали до образования твердого остатка натриевой соли карбоновой кислоты, который использовали далее без очистки. Для этого его растворяли в смеси 10 мл воды и 2.5 мл этилового спирта и смешивали с 0.17 г (1 ммоль) CuCl₂·2H₂O, растворенного в 2.5 мл воды, и полученную реакционную смесь еще раз перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч. Образовавшийся твердый осадок голубого цвета отфильтровывали и сушили в вакууме.

[Cu₂(Adc)₄(H₂O)₂] (1). Получено 0.37 г (84%). Найдено, %: C 59.99; H 7.35. Для C₄₄H₆₄O₁₀Cu₂ (M = 879.10) вычислено, %: C 60.06; H 7.28. ИК, ν_{макс}, см⁻¹: 3362 ср., ν_{связ}(O–H); 2902 оч.с., ν_{асим}(CH₂); 2850 с., ν_{сим}(CH₂); 1582 оч.с., ν_{асим}(CO₂); 1450 ср., δ(CH₂); 1408 с., ν_{сим}(CO₂); 504 ср., ν(Cu–O). УФ-вид (в CH₃CN), λ_{макс}, нм (ε, л·моль⁻¹·см⁻¹): 705 (55); 446 (250); 362 (плечо); 307 (7000). Λ_М, См·см²·моль⁻¹: 3.0.

[Cu₂(Adb)₄(H₂O)₂] (2). Получено 0.52 г (88%). Найдено, %: C 68.80; H 6.87. Для C₆₈H₈₀O₁₀Cu₂ (M = 1183.10) вычислено, %: C 68.97; H 6.76. ИК, ν_{макс}, см⁻¹: 3370 ср., ν_{связ}(O–H); 2901 оч.с., ν_{асим}(CH₂); 2848 с., ν_{сим}(CH₂); 1599 с., ν(C=C); 1554 ср., ν_{асим}(CO₂); 1448 ср., δ(CH₂); 1400 с., ν_{сим}(CO₂); 524 ср., ν(Cu–O). УФ-вид (в CH₃CN), λ_{макс}, нм (ε, л·моль⁻¹·см⁻¹): 740 (50); 474 (190); 382 (плечо); 320 (7300). Λ_М, См·см²·моль⁻¹: 4.0.

[Cu₂(AdcVal)₄(H₂O)₂] (3). Получено 0.47 г (73%). Найдено, %: C 60.19; H 7.89; N 4.35. Для C₆₄H₁₀₀N₄O₁₄Cu₂ (M = 1275.10) вычислено, %: C 60.23; H 7.84; N 4.39. ИК, ν_{макс}, см⁻¹: 3442 ср., ν_{связ}(O–H); 3418 ср., ν(N–H); 2903 оч.с., ν_{асим}(CH₂); 2851 с., ν_{сим}(CH₂); 1639 с., ν(C=O), I амидная; 1612 оч.с., ν_{асим}(CO₂); 1513 с., δ(N–H), II

амидная; 1448 ср., δ(CH₂); 1414 с., ν_{сим}(CO₂); 548 ср., ν(Cu–O). УФ-вид (в CH₃CN), λ_{макс}, нм (ε, л·моль⁻¹·см⁻¹): 709 (90); 464 (315); 390 (плечо); 313 (11500). Λ_М, См·см²·моль⁻¹: 8.0.

[Cu₂(AdbVal)₄(H₂O)₂] (4). Получено 0.55 г (70%). Найдено, %: C 66.80; H 7.31; N 3.50. Для C₈₈H₁₁₆N₄O₁₄Cu₂ (M = 1579.10) вычислено, %: C 66.87; H 7.34; N 3.54. ИК, ν_{макс}, см⁻¹: 3424 ср., ν(N–H); 3340 ср., ν_{связ}(O–H); 2901 оч.с., ν_{асим}(CH₂); 2848 с., ν_{сим}(CH₂); 1646 с., ν(C=O), I амидная; 1608 оч.с., ν_{асим}(CO₂); 1553 с., ν(C=C); 1533 с., δ(N–H), II амидная; 1448 ср., δ(CH₂); 1414 с., ν_{сим}(CO₂); 544 ср., ν(Cu–O). УФ-вид (в CH₃CN), λ_{макс}, нм (ε, л·моль⁻¹·см⁻¹): 725 (105); 450 (280); 395 (плечо); 308 (10000). Λ_М, См·см²·моль⁻¹: 9.0.

Методика синтеза комплексов меди(II) с пиридином и анионами 1-адамантанкарбоновой (5) и 4-(1-адамантил)бензойной кислот (6). К суспензии навески 1 ммоль исходного соединения, комплексов 1 или 2 в 40 мл ацетонитрила добавляли 0.32 мл (4.0 ммоль) пиридина и перемешивали 24 ч при 70 °С. После остывания до комнатной температуры реакционную смесь отфильтровывали, а полученные кристаллы зеленовато-голубого цвета высушивали в вакууме.

[Cu₂(Adc)₄(Py)₂] (5). Получено 0.71 г (71%). Найдено, %: C 64.76; H 7.02; N 2.82. Для C₅₄H₇₀N₂O₈Cu₂ (M = 1001.10) вычислено, %: C 64.72; H 6.99; N 2.80. ИК, ν_{макс}, см⁻¹: 2901 оч.с., ν_{асим}(CH₂); 2849 с., ν_{сим}(CH₂); 1606 оч.с., ν_{асим}(CO₂); 1598 с., ν(C=N); 1446 ср., δ(CH₂); 1408 с., ν_{сим}(CO₂); 700 ср., ρ(C–H); 503 ср., ν(Cu–O). УФ-вид (в CH₃CN), ν_{макс}, нм (ε, л·моль⁻¹·см⁻¹): 710 (120), 370 (плечо), 308 (6500). Λ_М, См·см²·моль⁻¹: 5.0.

[Cu₂(Adb)₄(Py)₂] (6). Получено 1.11 г (85%). Найдено, %: C 71.79; H 6.47; N 2.18. Для C₇₈H₈₆N₂O₈Cu₂ (M = 1305.10) вычислено, %: C 71.72; H 6.59; N 2.15. ИК, ν_{макс}, см⁻¹: 2900 оч.с., ν_{асим}(CH₂); 2847 с., ν_{сим}(CH₂); 1620 с., ν(C=N); 1611 с., ν(C=C); 1561 ср., ν_{асим}(CO₂); 1448 ср., δ(CH₂); 1405 с., ν_{сим}(CO₂); 711 ср., ρ(C–H); 524 ср., ν(Cu–O). УФ-вид (в CH₃CN), λ_{макс}, нм (ε, л·моль⁻¹·см⁻¹): 715 (110), 375 (плечо), 306 (7100). Λ_М, См·см²·моль⁻¹: 6.0.

Методика синтеза комплексов меди(II) с пиридином и анионами L-валиновых производных 1-адамантанкарбоновой (7) и 4-(1-адамантил)бензойной кислот (8). К суспензии навески 1 ммоль исходного соединения, комплекса 3 или 4 в 40 мл ацетонитрила добавляли 0.32 мл (4.0 ммоль) пиридина и далее полученный раствор зелено-голубого цвета перемешивали 3 ч при 70 °С. После этого смесь медленно концентрировали упариванием до объема 20 мл. Образовавшийся через 48 ч осадок отфильтровывали и получали

кристаллы зеленовато-голубого цвета, которые высушивали в вакууме.

[Cu₂(AdcVal)₄(Py)₂] (7). Получено 1.01 г (73%). Найдено, %: С 63.49; Н 7.50; N 6.04. Для C₇₄H₁₀₆N₆O₁₂Cu₂ (M = 1397.10) вычислено, %: С 63.56; Н 7.59; N 6.01. ИК, $\nu_{\text{макс}}$, см⁻¹: 3418 сл., $\nu(\text{N}-\text{H})$; 2903 оч.с., $\nu_{\text{асим}}(\text{CH}_2)$; 2850 с., $\nu_{\text{сим}}(\text{CH}_2)$; 1663 с., $\nu(\text{C}=\text{O})$, I амидная; 1620 оч.с., $\nu_{\text{асим}}(\text{CO}_2)$; 1601 с., $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1496 с., $\delta(\text{N}-\text{H})$, II амидная; 1448 ср., $\delta(\text{CH}_2)$; 1414 с., $\nu_{\text{сим}}(\text{CO}_2)$; 698 ср., $\rho(\text{C}-\text{H})$; 548 ср., $\nu(\text{Cu}-\text{O})$. УФ-вид (в CH₃CN), $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ , л·моль⁻¹·см⁻¹): 700 (105, I), 380 (плечо, II), 313 (9100, III). Λ_M , См·см²·моль⁻¹: 8.0.

[Cu₂(AdbVal)₄(Py)₂] (8). Получено 1.16 г (68%). Найдено, %: С 69.20; Н 7.21; N 4.97. Для C₉₈H₁₂₂N₆O₁₂Cu₂ (M = 1701.10) вычислено, %: С 69.13; Н 7.17; N 4.94. ИК, $\nu_{\text{макс}}$, см⁻¹: 3420 сл., $\nu(\text{N}-\text{H})$; 2902 оч.с., $\nu_{\text{асим}}(\text{CH}_2)$; 2848 с., $\nu_{\text{сим}}(\text{CH}_2)$; 1651 с., $\nu(\text{C}=\text{O})$, I амидная; 1623 оч.с., $\nu_{\text{асим}}(\text{CO}_2)$; 1569 с., $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1533 с., $\delta(\text{N}-\text{H})$, II амидная; 1448 ср., $\delta(\text{CH}_2)$; 1411 с., $\nu_{\text{сим}}(\text{CO}_2)$; 696 ср., $\rho(\text{C}-\text{H})$; 540 ср., $\nu(\text{Cu}-\text{O})$. УФ-вид (в CH₃CN), $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ , л·моль⁻¹·см⁻¹): 712 (105), 400 (плечо), 308 (9500). Λ_M , См·см²·моль⁻¹: 8.0.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе из исходных 1-адамантанкарбоновой, 4-(1-адамантил)бензойной кислот и их *L*-валиновых производных были получены соответствующие натриевые соли, которые затем при взаимодействии с CuCl₂·2H₂O были превращены в гидратированные комплексы меди(II) **1–4**

(схема 1). Далее путем реакции замещения из данных комплексов в присутствии небольшого избытка пиридина в качестве N-донорного лиганда были синтезированы комплексы меди(II) **5–8** в гетерофазных или гомофазных условиях в зависимости от их растворимости. Конечные продукты были выделены при медленном концентрировании реакционной смеси при комнатной температуре в виде голубых или зеленовато-голубых кристаллов. Все комплексы оказались стабильны на воздухе, растворимы в ДМСО и ДМФА, комплексы **5–8** растворимы, а **1–4** малорастворимы в этиловом спирте, и комплексы **7** и **8** частично растворимы в воде.

Инфракрасные спектры комплексов **1–8** в твердом состоянии были подробно изучены при сравнении с данными для аналогичных биядерных комплексов, в том числе с анионами карбоксилатных НПВС (табл. 1). В ИК спектрах гидратированных комплексов **1–4** наблюдались широкие полосы поглощения в области 3450–3200 см⁻¹ средней интенсивности, относящиеся к валентным колебаниям связей О–Н молекул координационной воды ²⁴. Полосы валентных и деформационных колебаний связей О–Н и С=О карбоксильных групп исходных кислот (например, для 1-адамантанкарбоновой кислоты 1688, 1282 и 950 см⁻¹) в спектрах всех продуктов отсутствовали, что свидетельствует об образовании карбоксилатных групп.

Во всех ИК спектрах присутствовали две характеристические полосы в областях 1623–1554 и 1414–1400 см⁻¹, соответствующие антисимметрич-

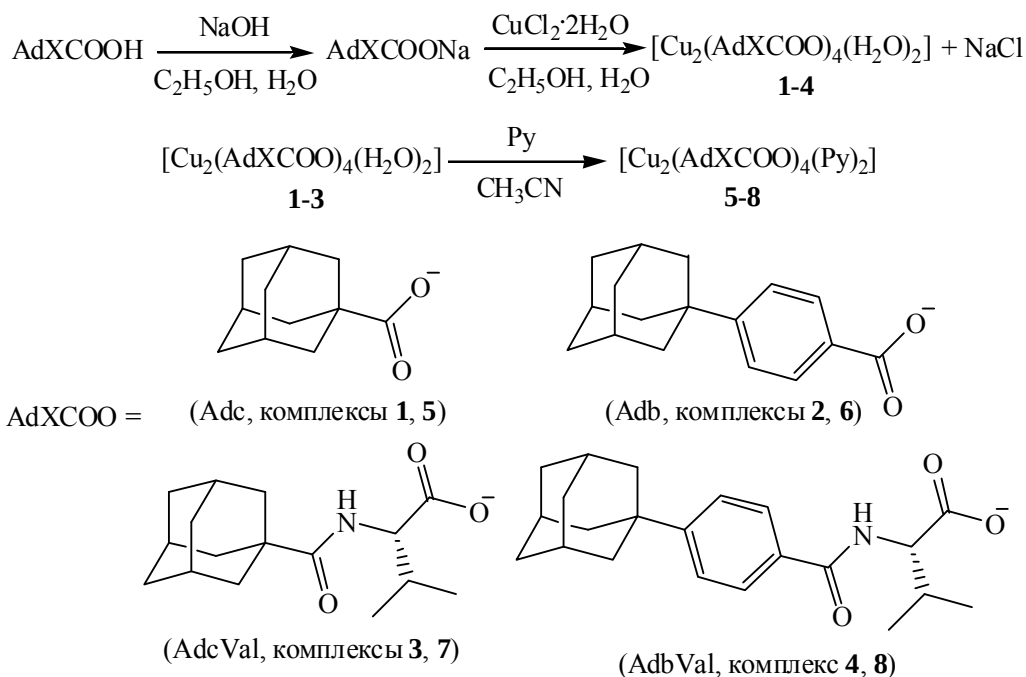


Схема 1. Синтез комплексов **1–8**

**Сравнение некоторых спектральных данных для комплексов 1–8
с аналогичными бидентными комплексами**

Комплекс	ИК			УФ-вид, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)	Режим коорди- нации	Геометрия
	$\nu_{\text{асим}}(\text{CO}_2)$, см ⁻¹	$\nu_{\text{сим}}(\text{CO}_2)$, см ⁻¹	$\Delta\nu$, см ⁻¹			
[Cu ₂ (mef) ₄ (H ₂ O) ₂] ²³	1595 (оч.с.)	1425 (оч.с.)	170	665 ² (60), 440 ² (150), 335 ² (7800), 292 ² (14200)	бид. мост.	кв.-пир.
[Cu ₂ (loxo-O, O') ₄ (H ₂ O) ₂] ¹⁶	1582 (оч.с.)	1407 (оч.с.)	175	715 ² (230), 295 ² (6000)	то же	то же
[Cu ₂ (ket) ₄ (H ₂ O) ₂] ⁷	1575 (оч.с.)	1408 (с.)	167	720 ² (160), 309 ² (2100), 290 ² (10900)	то же	то же
[Cu ₂ (OAc) ₄ (H ₂ O) ₂] ²⁷	1603 (оч.с.)	1418 (с.)	185	700 (I), 370 (II), 250-330 (III)	то же	то же
[Cu ₂ (AcVal) ₄ (H ₂ O) ₂] ²²	1610 (оч.с.)	1410 (с.)	200	720 (I) 380 (II)	то же	то же
[Cu ₂ (BzVal) ₄ (H ₂ O) ₂] ²¹	-	-	-	709 (I), 390 (II)	то же	то же
[Cu ₂ (^c BuCOO) ₄ (Py) ₂] ²⁹	1607 (с.)	1421 (с.)	186	706 (158, I)	то же	то же
[Cu ₂ (μ -nap) ₄ (3-MePy) ₂] ³⁰	1604 (с.)	1398 (с.)	206	-	то же	то же
[Cu ₂ (BzAla) ₄ (3-MePy) ₂] ²²	1625 (оч.с.)	1406 (с.)	219	730 (I), 390 (плечо)	то же	то же
[Cu ₂ (BzAla) ₄ (4-MePy) ₂] ²²	1620 (оч.с.)	1403 (оч.с.)	217	730 (I), 390 (плечо)	то же	то же
NaAdc	1547 (с.)	1403 (с.)	144	-	-	-
NaAdb	1547 (с.)	1405 (с.)	142	-	-	-
NaAdcVal	1591 (с.)	1405 (с.)	186	-	-	-
NaAdbVal	1592 (с.)	1406 (с.)	186	-	-	-
[Cu ₂ (Adc) ₄ (H ₂ O) ₂] ⁽¹⁾	1582 (оч.с.)	1408 (оч.с.)	174	705 (55, I), 362 (плечо, II), 307 (7000, III)	бид. мост.	кв.-пир.
[Cu ₂ (Adb) ₄ (H ₂ O) ₂] ⁽²⁾	1554 (ср.)	1400 (оч.с.)	154	740 (50, I), 382 (плечо, II), 320 (7300, III)	то же	то же
[Cu ₂ (AdcVal) ₄ (H ₂ O) ₂] ⁽³⁾	1612 (оч.с.)	1414 (оч.с.)	198	709 и 713 ² (90 и 95 ² , I), 390 (плечо, II), 313 (11500, III)	то же	то же
[Cu ₂ (AdbVal) ₄ (H ₂ O) ₂] ⁽⁴⁾	1608 (оч.с.)	1414 (оч.с.)	194	720 (105, I), 395 (плечо, II), 308 (10000, III)	то же	то же
[Cu ₂ (Adc) ₄ (Py) ₂] ⁽⁵⁾	1606 (оч.с.)	1408 (оч.с.)	198	710 (120, I), 370 (плечо, II), 308 (6500, III)	то же	то же
[Cu ₂ (Adb) ₄ (Py) ₂] ⁽⁶⁾	1561 (ср.)	1405 (оч.с.)	156	715 (110, I), 375 (плечо, II), 306 (7100, III)	то же	то же
[Cu ₂ (AdcVal) ₄ (Py) ₂] ⁽⁷⁾	1620 (с.)	1414 (с.)	206	700 (105, I), 380 (плечо, II), 313 (9100, III)	то же	то же
[Cu ₂ (AdbVal) ₄ (Py) ₂] ⁽⁸⁾	1623 (с.)	1411 (с.)	212	712 (105, I), 400 (плечо, II), 308 (9500, III)	то же	то же

¹ $\Delta\nu = \nu_{\text{асим}}(\text{CO}_2) - \nu_{\text{сим}}(\text{CO}_2)$;

² данные для растворов в ДМСО; AcVal – N-ацетилвалинат; ^cBu – циклобутил; BzAla – N-бензоилаланинат; BzVal – N-бензоилвалинат; ket – кетопрофенат; loxo – локсопрофенат; mef – мифенамат; nap – напроксенат; 3-MePy – 3-метилпиридин; 4-MePy – 4-метилпиридин; бид. мост. – бидентантная мостиковая; кв.-пир. – квадратно-пирамидальная; оч.с. – очень сильная; с. – сильная; ср. – средняя

ным и симметричным валентным колебаниям в карбоксилатных группах. Как известно, значение параметра $\Delta\nu = [\nu_{\text{асим}}(\text{CO}_2) - \nu_{\text{сим}}(\text{CO}_2)]$ может использоваться в качестве маркера для определения режима координации лиганда в металл-карбоксилатных комплексах, из которых наиболее распространенными являются бидентантная хелатная ($\Delta\nu < 120 \text{ см}^{-1}$), бидентантная *син,син*-мостиковая ($\Delta\nu$ около $170 \pm 10 \text{ см}^{-1}$) и монодентантная (типично $\Delta\nu \geq 210 \text{ см}^{-1}$) координация с ионами металла ^{8, 16, 25}. Для полученных комплексов **1–4** значения $\nu_{\text{асим}}(\text{CO}_2)$ и $\nu_{\text{сим}}(\text{CO}_2)$ оказались смещены на 5-35 см⁻¹ в область более высоких волновых чисел, и $\Delta\nu$ равны 174, 154, 198 и 194 см⁻¹, что больше на 30, 12, 12 и 8 см⁻¹, соответственно, по сравнению с натриевыми солями. Эти данные свидетельствуют о *син,син*- $\eta^1:\eta^1:\mu^2$ -координации карбокси-

латных лигандов в данных комплексах, при которой карбоксилат является бидентантным мостиковым лигандом между двумя ионами меди(II). При этом амидные фрагменты лигандов в координации с ионами меди(II) не участвуют, так как не наблюдалось смещения I и II амидных полос. При образовании комплексов **5–8** в большей степени смещалась полоса $\nu_{\text{асим}}(\text{CO}_2)$ в область более высоких волновых чисел, чем $\nu_{\text{сим}}(\text{CO}_2)$, но их значения и $\Delta\nu$ оставались характерными для бидентантной мостиковой координации лигандов. Присутствие пиридина в комплексах подтверждено наличием в спектрах характеристических полос валентных колебаний связей C=N и внеплоскостных колебаний связей C–H ⁷. Во всех случаях также наблюдались полосы поглощения в области 550-500 см⁻¹, описанные в литературе как харак-

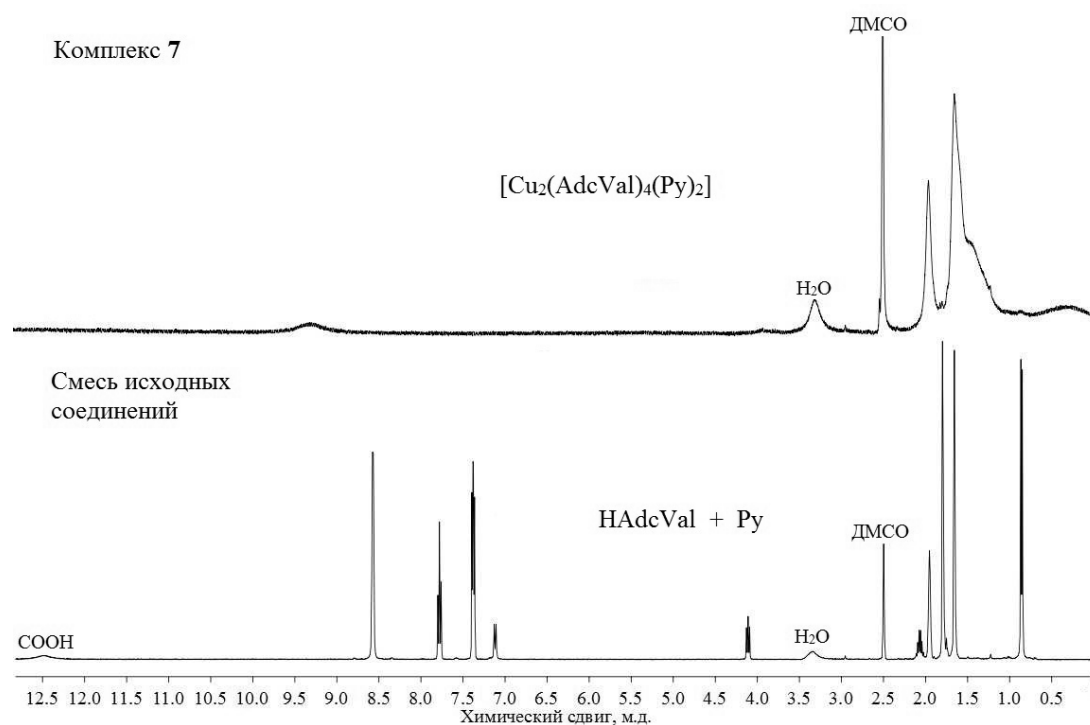


Рис. 1. Сравнение спектров ^1H ЯМР комплекса 7 и смеси исходного *L*-валинового производного 1-адамантанкарбоновой кислоты (HAdcVal) с пиридином в ДМСО- d_6

терные для колебаний связей Cu–O в подобных комплексах ²⁶.

Спектры в ультрафиолетовом и видимом диапазонах были получены для растворов комплексов 1–8 в ацетонитриле, а также в некоторых случаях в ДМСО. Во всех спектрах наблюдалась слабая широкая полоса с максимумом в интервале 700–740 нм, которая соответствует $d-d$ переходу $^2E_g \rightarrow ^2T_g$ (полоса I ²⁷). Положение данной полосы свидетельствует об октаэдрической или квадратно-пирамидальной локальной геометрии для лигандного окружения ионов меди. В спектрах комплексов также присутствовала полоса в интервале 362–400 нм (полоса II ²⁷), наличие которой обычно ассоциируется с электронными переходами между орбиталями ионов меди(II) внутри биядерной структуры комплексов. Полоса около 300–320 нм (полоса III ²⁷), которая частично маскируется полосами $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов лигандов и поэтому проявляется в виде плеча, соответствовала переносу заряда от лигандов к металлу (ПЗЛМ) в комплексах. Следует отметить, что при смене растворителя, а также при разбавлении в спектрах комплексов не происходило существенного сдвига указанных полос (например, для комплекса 3 полоса I в ацетонитриле и ДМСО при 709 и 713 нм, соответственно), т.е. в данном случае отсутствовал сольватохромный эффект.

Значения молярной электрической проводимости, измеренной для растворов комплексов 1–8 в ДМСО, находились в интервале

3.0–9.0 См·см²·моль⁻¹. Это позволило предположить, что полученные комплексы преимущественно являются неэлектролитами ¹⁶. Более того, комбинация данных, полученных из электронных спектров комплексов и измерений молярной электрической проводимости, может указывать на то, что комплексы 1–8 сохраняют целостность своей структуры в растворе.

Наличие непосредственной координации между ионами меди(II) и лигандами в полученных комплексах, а также стабильность комплексов в растворах подтверждены данными спектроскопии ^1H ЯМР. Так, при сравнении спектров комплекса 7 и смеси исходных соединений в ДМСО (рис. 1) было показано, что наблюдается парамагнитный эффект ионов меди(II) ²⁸, в результате которого в спектре комплекса исчезли сигналы протонов пиридинового фрагмента.

Суммируя полученные аналитические данные, а также на основе сравнения с похожими карбоксилатными комплексами меди(II), описанными в литературе ^{8, 16, 17, 24–27, 29–31}, можно сделать вывод, что комплексы 1–4 имеют структуру подобно модели «китайского фонарика». Оптимизированные молекулярные структуры кластеров синтезированных комплексов были получены с использованием полуэмпирического метода PM7 (рис. 2, на примере комплекса 1 и 5), реализованного в программе MORAC2016TM.

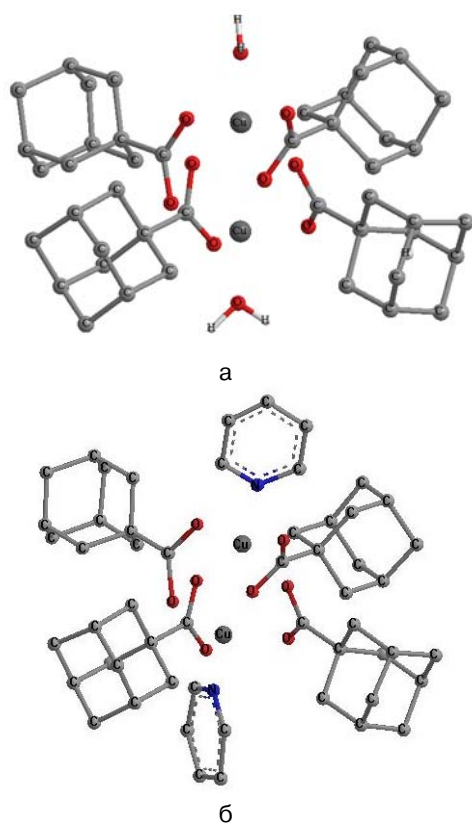


Рис. 2. Молекулярные структуры комплексов 1 (а) и 5 (б), полученные при оптимизации методом РМ7. Атомы Cu изображены темно-серым цветом, С – серым, О – красным, N – синим, атомы H в адамантильном и пиридиновом фрагментах для удобства опущены

Литература

1. Medici S., Peana M., Nurchi V.M., Lachowicz J.I., Crisponi G., Zoroddu M.A. Noble metals in medicine: Latest advances // *Coord. Chem. Rev.*– 2015.– V.284.– Pp.329-350.
2. Ruiz-Azuara L., Bravo-Gomez M. E. Copper Compounds in Cancer Chemotherapy // *Curr. Med. Chem.*– 2010.– V.17.– Pp.3606-3615.
3. Banti C.N., Hadjikakou S.K. Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs) in Metal Complexes and Their Effect at the Cellular Level // *Eur. J. Inorg. Chem.*– 2016.– V.2016.– Pp.3048-3071.
4. Drewry J.A., Gunning P.T. Recent advances in biosensory and medicinal therapeutic applications of zinc(II) and copper(II) coordination complexes // *Coord. Chem. Rev.*– 2011.– V.255.– Pp.459-472.
5. Fernandes P., Sousa I., Cunha-Silva L., Ferreira M., de Castro B., Pereira E.F., Feio M.J., Gameiro P. Synthesis, characterization and antibacterial studies of a copper(II) lomefloxacin ternary complex // *J. Inorg. Biochem.*– 2014.– V.131.– Pp.21-29.
6. Martins D.A., Gouvea L.R., da Gama Jean Batista D., da Silva P.B., Louro S.R.W., de Nazare C. Soeiro et al. M., Teixeira L.R. Copper(II)-fluoroquinolone complexes with *anti-Trypanosoma cruzi* activity and DNA binding ability // *Biometals.*– 2012.– V.25.– Pp.951-960.
7. Perontsis S., Hatzidimitriou A.G., Begou O.-A., Papadopoulos A.N., Psomas G. Characterization and

Координационное окружение каждого иона меди(II) для комплексов **1–4** CuO_5 образовано четырьмя атомами кислорода, принадлежащими четырем анионам соответствующих карбоксилатных лигандов в режиме бидентантного мостикового связывания в биядерном комплексе, и атомом кислорода координированной молекулы воды в аксиальном положении. Полученные для комплекса **1** значения межатомных расстояний Cu–Cu 2.859 Å, Cu–O(карбоксилат) 1.935-1.950 Å и Cu–O(вода) 2.005-2.010 Å оказались достаточно близки к данным рентгеноструктурного анализа для $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, равным, соответственно, 2.616, 1.967 и 2.162 Å²⁷. Аналогичная закономерность была получена и для других геометрических параметров, например, суммарной длины мостика (для **1** 6.40-6.42 Å, а для $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ 6.45-6.46 Å) и валентных углов Cu–O(карбоксилат)–C (для **1** 123.1-124.5°, а для $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ 122.5-123.0°).

Таким образом, исследование показало, что ионы меди(II) с анионами 1-адамантанкарбоновой, 4-(1-адамантил)бензойной кислот и их *L*-валиновых производных с пиридином формируют достаточно стабильные комплексы типа $[\text{Cu}^{2+}(\text{AdXCOO})_4(\text{Py})_2]$, которые имеют биядерное строение с бидентантной мостиковой координацией карбоксилатных лигандов.

References

1. Medici S., Peana M., Nurchi V.M., Lachowicz J.I., Crisponi G., Zoroddu M.A. [Noble metals in medicine: Latest advances]. *Coord. Chem. Rev.*, 2015, vol.284., pp.329-350.
2. Ruiz-Azuara L., Bravo-Gomez M. E. [Copper Compounds in Cancer Chemotherapy]. *Curr. Med. Chem.*, 2010, vol.17., pp.3606-3615.
3. Banti C.N., Hadjikakou S.K. [Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs) in Metal Complexes and Their Effect at the Cellular Level]. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, vol.2016, pp.3048-3071.
4. Drewry J.A., Gunning P.T. [Recent advances in biosensory and medicinal therapeutic applications of zinc(II) and copper(II) coordination complexes]. *Coord. Chem. Rev.*, 2011, vol.255, pp.459-472.
5. Fernandes P., Sousa I., Cunha-Silva L., Ferreira M., de Castro B., Pereira E.F., Feio M.J., Gameiro P. [Synthesis, characterization and antibacterial studies of a copper(II) lomefloxacin ternary complex]. *J. Inorg. Biochem.*, 2014, vol.131, pp.21-29.
6. Martins D.A., Gouvea L.R., da Gama Jean Batista D., da Silva P.B., Louro S.R.W., de Nazare C. Soeiro et al. M., Teixeira L.R. [Copper(II)-fluoroquinolone complexes with *anti-Trypanosoma cruzi* activity and DNA binding ability]. *Biometals*, 2012, vol.25, pp.951-960.
7. Perontsis S., Hatzidimitriou A.G., Begou O.-A., Papadopoulos A.N., Psomas G. [Characterization and

- biological properties of copper(II)-ketoprofen complexes // *J. Inorg. Biochem.*– 2016.– V.162.– Pp.22-30.
8. Psomas G. Copper(II) and zinc(II) coordination compounds of non-steroidal anti-inflammatory drugs: Structural features and antioxidant activity // *Coord. Chem. Rev.*– 2020.– V.412.– 213259.
 9. Nagaj J., Starosta R., Jezowska-Bojczuk M. Acid-base characterization, coordination properties towards copper(II) ions and DNA interaction studies of ribavirin, an antiviral drug // *J. Inorg. Biochem.*– 2015.– V.142.– Pp.68-74.
 10. Chudzik B., Tracz I.B., Czernel G., Fiolka M.J., Borsuk G., Gagos M. Amphotericin B-copper(II) complex as a potential agent with higher antifungal activity against *Candida albicans* // *Eur. J. Pharm. Sci.* - 2013. - V.49. - Pp.850-857.
 11. Jeong Y.W., Kim K.S., Oh J.Y., Park J.C., Bang J.H., Choi S.W., Lee J.C. Growth Inhibition and Apoptosis Induction of Gastric Cancer Cells by Copper (II) Glycinate Complex // *J. Microbiol. Biotechnol.*– 2003.– V.13.– Pp.394-399.
 12. Iglesias S., Alvarez N., Torre M.H., Kremer E., Ellena J., Ribeiro R.R., Barroso R.P., Costa-Filho A.J., Kramer G.M., Facchin G. Synthesis, structural characterization and cytotoxic activity of ternary Copper(II)-dipeptide-phenanthroline complexes. A step towards the development of new copper compounds for the treatment of cancer // *J. Inorg. Biochem.*– 2014.– V.139.– Pp.117-123.
 13. Lakshmipraba J., Arunachalam S., Gandi D. A., Thirunalasundari T. Synthesis, nucleic acid binding and cytotoxicity of polyethyleneimine-copper(II) complexes containing 1,10-phenanthroline and L-valine // *Eur. J. Med. Chem.*– 2011.– V.46.– Pp.3013-3021.
 14. Fernandez C.Y., Alvarez N., Rocha A., Ellena J., Costa-Filho A.J., Batista A.A., Facchin G. New Copper(II)-L-Dipeptide-Bathophenanthroline Complexes as Potential Anticancer Agents – Synthesis, Characterization and Cytotoxicity Studies – And Comparative DNA-Binding Study of Related Phen Complexes // *Molecules.*– 2023.– V.28.– P.896.
 15. Krstic N.S., Nikolic R.S., Stankovic M.N., Nikolic N.G., Dordevic D.M. Coordination Compounds of M(II) Biometal Ions with Acid-Type Anti-inflammatory Drugs as Ligands – A Review // *Trop. J. Pharm. Res.*– 2015.– V.14.– Pp.337-349.
 16. Malis G., Geromichalou E., Geromichalos G.D., Hatzidimitriou A.G., Psomas G. Copper(II) complexes with non-steroidal anti-inflammatory drugs: Structural characterization, *in vitro* and *in silico* biological profile // *J. Inorg. Biochem.*– 2021.– V.224.– P.111563.
 17. Wongrakpanich S., Wongrakpanich A., Melhado K., Rangaswami J. A Comprehensive Review of Non-Steroidal anti-Inflammatory Drug Use in The Elderly // *Aging and disease.*– 2018.– V.9.– Pp.143-150.
 18. Krasnikov S.V., Obuchova T.A., Yasinskii O.A., Balakin K.V. Synthesis of amino acid derivatives of 4-(1-adamantyl)benzoic acid obtained by transition metal ion catalyzed oxidation of 4-(1-adamantyl)toluene // *Tetrahedron Lett.*– 2004.– V.4.– Pp.711-714.
 19. Spiridonova A.V., Uvarovskaya P.A., Krasnikova N.V., Krasnikov S.V., Rozaeva E.E. Short N-acyldipeptides biological properties of copper(II)-ketoprofen complexes]. *J. Inorg. Biochem.*, 2016, vol.162, pp.22-30.
 8. Psomas G. [Copper(II) and zinc(II) coordination compounds of non-steroidal anti-inflammatory drugs: Structural features and antioxidant activity]. *Coord. Chem. Rev.*, 2020, vol.412, 213259.
 9. Nagaj J., Starosta R., Jezowska-Bojczuk M. [Acid-base characterization, coordination properties towards copper(II) ions and DNA interaction studies of ribavirin, an antiviral drug]. *J. Inorg. Biochem.*, 2015, vol.142, pp.68-74.
 10. Chudzik B., Tracz I.B., Czernel G., Fiolka M.J., Borsuk G., Gagos M. [Amphotericin B-copper(II) complex as a potential agent with higher antifungal activity against *Candida albicans*]. *Eur. J. Pharm. Sci.*, 2013, vol.49, pp.850-857.
 11. Jeong Y.W., Kim K.S., Oh J.Y., Park J.C., Bang J.H., Choi S.W., Lee J.C. [Growth Inhibition and Apoptosis Induction of Gastric Cancer Cells by Copper (II) Glycinate Complex]. *J. Microbiol. Biotechnol.*, 2003, vol.13, pp.394-399.
 12. Iglesias S., Alvarez N., Torre M.H., Kremer E., Ellena J., Ribeiro R.R., Barroso R.P., Costa-Filho A.J., Kramer G.M., Facchin G. [Synthesis, structural characterization and cytotoxic activity of ternary Copper(II)-dipeptide-phenanthroline complexes. A step towards the development of new copper compounds for the treatment of cancer]. *J. Inorg. Biochem.*, 2014, vol.139, pp.117-123.
 13. Lakshmipraba J., Arunachalam S., Gandi D. A., Thirunalasundari T. [Synthesis, nucleic acid binding and cytotoxicity of polyethyleneimine-copper(II) complexes containing 1,10-phenanthroline and L-valine]. *Eur. J. Med. Chem.*, 2011, vol.46, pp.3013-3021.
 14. Fernandez C.Y., Alvarez N., Rocha A., Ellena J., Costa-Filho A.J., Batista A.A., Facchin G. [New Copper(II)-L-Dipeptide-Bathophenanthroline Complexes as Potential Anticancer Agents – Synthesis, Characterization and Cytotoxicity Studies – And Comparative DNA-Binding Study of Related Phen Complexes]. *Molecules*, 2023, vol.28, p.896.
 15. Krstic N.S., Nikolic R.S., Stankovic M.N., Nikolic N.G., Dordevic D.M. [Coordination Compounds of M(II) Biometal Ions with Acid-Type Anti-inflammatory Drugs as Ligands – A Review]. *Trop. J. Pharm. Res.*, 2015, vol.14, pp.337-349.
 16. Malis G., Geromichalou E., Geromichalos G.D., Hatzidimitriou A.G., Psomas G. [Copper(II) complexes with non-steroidal anti-inflammatory drugs: Structural characterization, *in vitro* and *in silico* biological profile]. *J. Inorg. Biochem.*, 2021, vol. 224, p.111563.
 17. Wongrakpanich S., Wongrakpanich A., Melhado K., Rangaswami J. [A Comprehensive Review of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drug Use in The Elderly]. *Aging and disease*, 2018, vol.9, pp.143-150.
 18. Krasnikov S.V., Obuchova T.A., Yasinskii O.A., Balakin K.V. [Synthesis of amino acid derivatives of 4-(1-adamantyl)benzoic acid obtained by transition metal ion catalyzed oxidation of 4-(1-adamantyl)toluene]. *Tetrahedron Lett.*, 2004, vol.4, pp.711-714.
 19. Spiridonova A.V., Uvarovskaya P.A., Krasnikova N.V., Krasnikov S.V., Rozaeva E.E. [Short N-acyldipeptides with adamantylbenzoyl fragment with potential

- with adamantylbenzoyl fragment with potential antiviral activity // *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*.– 2021.– V.2(2).– Pp.60-68.
20. Wanka L., Iqbal K., Schreiner P.R. The Lipophilic Bullet Hits the Targets: Medicinal Chemistry of Adamantane Derivatives // *Chem. Rev.*– 2013.– V.113.– Pp.3516-3604.
 21. Corradi A. Structures and stabilities of metal(II) (Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II), Cd(II)) compounds of N-protected aminoacids // *Coord. Chem. Rev.*– 1992.– V.45.– Pp.45-98.
 22. Marcotrigiano G.O., Menabue L., Pellacani G.C. (N-Acetyl-DL-valinate)copper(II) complexes: effect of amines on the amino acid coordination // *Inorg. Chim. Acta.*– 1980.– V.46.– Pp.107-112.
 23. Moiseev I.K., Makarova N.V., Zemtsova M.N. Reactions of adamantanes in electrophilic media // *Russ. Chem. Rev.*– 1999.– V.68.– Pp.1001-1020.
 24. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry.– John Wiley & Sons, Inc. 2009.– 424 p.
 25. Hadjiivanov K.I., Panayotov D.A., Mihaylov M.Y., Ivanova E.Z., Chakarova K.K., Andonova S.M., Drenchev N.L. Power of Infrared and Raman Spectroscopies to Characterize Metal-Organic Frameworks and Investigate Their Interaction with Guest Molecules // *Chem. Rev.*– 2021.– V.121.– Pp.1286-1424.
 26. Kumar S., Garg S., Sharma R.P., Venugopalan P., Tenti L., Ferretti V., Nivelles L., Tarpin M., Guillon E. Four monomeric copper(II) complexes of non-steroidal anti-inflammatory drug Ibuprofen and N-donor ligands: syntheses, characterization, crystal structures and cytotoxicity studies // *New J. Chem.*– 2017.– V.41.– Pp.8253-8262.
 27. Catterick J., Thornton P. Structures and physical properties of polynuclear carboxylates // *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*– 1977.– V.20.– Pp.291-362.
 28. Nakasuka N., Azuma K., Tanaka M. Complex formation of copper(II) acetate with pyridine bases in anhydrous acetic acid // *Inorg. Chim. Acta.*– 1995.– V.238.– Pp.83-87.
 29. Edelsbacher P., Redhammer G., Monkowius U. Copper(II) complexes bearing cyclobutane-carboxylate and pyridine ligands: a new series of dinuclear paddle-wheel complexes // *Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly*.– 2020.– V.151.– Pp.543-547.
 30. Caglar S., Adiguzel E., Sariboga B., Temel E., Buyukgungor O. Mono and dinuclear copper(II) naproxenato complexes containing 3-picoline and 4-picoline: synthesis, structure, properties, catechol oxidase, and antimicrobial activities // *J. Coord. Chem.*– 2014.– V.67.– Pp.670-683.
 31. Dimiza F., Fountoulaki S., Papadopoulos A.N., Kontogiorgis C.A., Tangoulis V., Raptopoulou C.P., Psycharis V., Terzis A., Kessissoglou D.P., Psomas G. Non-steroidal antiinflammatory drug-copper(II) complexes: Structure and biological perspectives // *Dalton Trans.*– 2011.– V.40.– Pp.8555-8568.
 - antiviral activity]. *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 2021, vol.2, no.2, pp.60-68.
 20. Wanka L., Iqbal K., Schreiner P.R. [The Lipophilic Bullet Hits the Targets: Medicinal Chemistry of Adamantane Derivatives]. *Chem. Rev.*, 2013, vol.113, pp.3516-3604.
 21. Corradi A. [Structures and stabilities of metal(II) (Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II), Cd(II)) compounds of N-protected aminoacids]. *Coord. Chem. Rev.*, 1992, vol.45, pp.45-98.
 22. Marcotrigiano G.O., Menabue L., Pellacani G.C. [(N-Acetyl-DL-valinate)copper(II) complexes: effect of amines on the amino acid coordination]. *Inorg. Chim. Acta.*, 1980, vol.46, pp.107-112.
 23. Moiseev I.K., Makarova N.V., Zemtsova M.N. [Reactions of adamantanes in electrophilic media]. *Russ. Chem. Rev.*, 1999, vol.68, pp.1001-1020.
 24. Nakamoto K. [Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry]. John Wiley & Sons, Inc., 2009, 424 p.
 25. Hadjiivanov K.I., Panayotov D.A., Mihaylov M.Y., Ivanova E.Z., Chakarova K.K., Andonova S.M., Drenchev N.L. [Power of Infrared and Raman Spectroscopies to Characterize Metal-Organic Frameworks and Investigate Their Interaction with Guest Molecules]. *Chem. Rev.*, 2021, vol.121, pp.1286-1424.
 26. Kumar S., Garg S., Sharma R.P., Venugopalan P., Tenti L., Ferretti V., Nivelles L., Tarpin M., Guillon E. [Four monomeric copper(II) complexes of non-steroidal anti-inflammatory drug Ibuprofen and N-donor ligands: syntheses, characterization, crystal structures and cytotoxicity studies]. *New J. Chem.*, 2017, vol.41, pp. 8253-8262.
 27. Catterick J., Thornton P. [Structures and physical properties of polynuclear carboxylates]. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1977, vol.20, pp.291-362.
 28. Nakasuka N., Azuma K., Tanaka M. [Complex formation of copper(II) acetate with pyridine bases in anhydrous acetic acid]. *Inorg. Chim. Acta.*, 1995, vol.238, pp.83-87.
 29. Edelsbacher P., Redhammer G., Monkowius U. [Copper(II) complexes bearing cyclobutane-carboxylate and pyridine ligands: a new series of dinuclear paddle-wheel complexes]. *Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly*, 2020, vol.151, pp.543-547.
 30. Caglar S., Adiguzel E., Sariboga B., Temel E., Buyukgungor O. [Mono and dinuclear copper(II) naproxenato complexes containing 3-picoline and 4-picoline: synthesis, structure, properties, catechol oxidase, and antimicrobial activities]. *J. Coord. Chem.*, 2014, vol.67, pp.670-683.
 31. Dimiza F., Fountoulaki S., Papadopoulos A.N., Kontogiorgis C.A., Tangoulis V., Raptopoulou C.P., Psycharis V., Terzis A., Kessissoglou D.P., Psomas G. [Non-steroidal antiinflammatory drug-copper(II) complexes: Structure and biological perspectives]. *Dalton Trans.*, 2011, vol.40., pp.8555-8568.

Ю. А. Халилова (к.х.н., с.н.с.) ¹, С. Н. Нурланова (асп.) ², Е. А. Маракаева (асс.) ²,
А. Д. Бадикова (д.х.н., проф., зав.каф.) ³, Л. Х. Файзуллина (д.х.н., доц., зав.лаб.) ¹

ИЗУЧЕНИЕ ТОКСИЧНОСТИ ЛЕВОГЛЮКОЗЕНОНА И ЦИРЕНА

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

² Башкирский государственный медицинский университет, кафедра фармакологии
450008, г. Уфа, ул. Ленина, 3; e-mail: AVSamorodov@gmail.com

³ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра физической и органической химии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: badikova_albina@mail.ru

Yu. A. Khalilova ¹, S. N. Nurlanova ², E. A. Marakaeva ², A. D. Badikova ³, L. Kh. Faizullina ¹

STUDY OF TOXICITY OF LEVOGLUCOSENONE AND CYRENE

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

² Bashkir State Medical University
3, Lenina Str., 450008, Ufa, Russia; e-mail: AVSamorodov@gmail.com

³ Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: badikova_albina@mail.ru

Благодаря уникальной структуре, природному происхождению наряду с доступностью (1S,5R)-6,8-диоксибицикло[3.2.1]окт-2-ен-4-он (левоглюкозенон) и его дигидропроизводное (цирен) являются привлекательными объектами для исследований в различных областях науки. Целью данной работы являлось изучение острой токсичности левоглюкозенона и цирена. Токсикологические исследования проводили на 90 самцах белых мышей при внутрибрюшинном введении веществ в соответствии с общепринятыми рекомендациями, описанными в литературе. Установлено, что согласно классификации химических веществ по параметрам острой токсичности субстанцию цирена можно отнести к III классу токсичности – умеренно токсичному, а субстанцию левоглюкозенона ко II классу опасности.

Ключевые слова: внутрибрюшинное введение; левоглюкозенон; пиролиз; токсичность; цирен.

Работа выполнена по темам «Углеводы в синтезе хиральных карбо- и гетероциклических биологически активных соединений» 122031400259-1 и «Разработка drug-кандидатов с заданной фармакологической активностью среди тиазансодержащих гетероциклов» (№121112500379-2).

Due to the unique structure, natural origin and availability, (1S,5R)-6,8-dioxabicyclo[3.2.1]oct-2-en-4-one (levoglucosenone) and its dihydro derivative (cyrene) are attractive objects for research in various fields of science. The aim of this work was to study the acute toxicity of levoglucosenone and cyrene. Toxicological studies were conducted on 90 male white mice with intraperitoneal administration of substances in accordance with generally accepted recommendations described in the literature. Thus, according to the classification of chemicals by acute toxicity parameters, the cyrene substance can be classified as toxicity class III – moderately toxic, and the levoglucosenone substance can be classified as hazard class II.

Key words: cyrene; intraperitoneal administration; levoglucosenone; toxicity; pyrolysis.

The work was carried out on the topics «Carbohydrates in the synthesis of chiral carbo- and heterocyclic biologically active compounds» 122031400259-1 and «Development of drug candidates with a given pharmacological activity among thietane-containing heterocycles» (No.121112500379-2).

Дата поступления 21.08.24

Результаты и обсуждение

Получаемый пиролизом целлюлозосодержащих материалов левоглюкозенон (рис. 1) заявил себя как биовозобновляемая платформа в тонком органическом синтезе. На его основе разработаны методики синтеза различных биологически активных соединений и их аналогов^{1–4}. Благодаря уникальной структуре, доступности и растворимости в большинстве органических растворителей, а также в воде, интерес к левоглюкозенону не угасает, о чем свидетельствует тот факт, что в Австралии компания *Circa* занимается масштабным производством левоглюкозенона и его дигидропроизводного (цирена).

Учитывая природное происхождение в последнее время растет число публикаций по использованию левоглюкозенона и цирена в «зеленой» химии в качестве диполярного⁵, стабильного⁶, наноструктурированного⁷, универсального^{8–10} растворителя на биологической основе. Наряду с этим учеными обнаруживаются все новые превращения и биологические активности как самого левоглюкозенона, так и его производных^{11–15}. Тем не менее, данные по токсичности левоглюкозенона и цирена в научной литературе отсутствуют. В связи с этим в продолжение наших исследований исследований была изучена их токсичность.

Материалы и методы исследования

Для проведения эксперимента левоглюкозенон и цирен, полученные в нашей лаборатории, были очищены колоночной хроматографией на силикагеле Macherey-Nagel 60 (размер частиц 0.063–0.2 мм) и системой петролейный эфир:этилацетат (7:1). Для аналитической ТСХ использовали пластины Sorbfil марки ПТСХ-АФ-А, изготовитель ЗАО «Сорбполимер» (Краснодар).

Вся экспериментальная работа выполнена на кафедре фармакологии с курсом клинической фармакологии ФГБОУ ВО БГМУ Минздрава России в соответствии с рекомендациями «Руководства по доклиническому изучению новых фармакологических веществ»¹⁶.

Проведение токсикологических исследований проведено на 90 самцах белых мышах в возрас-

те 2 месяцев со средней массой тела 20–21 г при внутрибрюшинном способе введения. Животные прошли карантин в течение 14 дней в условиях отдельного бокса вивария ЦНИЛ БГМУ. Температурный режим помещения вивария поддерживался от +18 до +22 °С. Освещение вивария совмещенное (естественное и люминисцентное). Ежедневно в помещении вивария проводилась 20 мин бактерицидная обработка стационарным настенным бактерицидным облучателем. Животные имели круглосуточный свободный доступ к поилкам, получали набор натуральных продуктов (овощи, зерно) и стандартную диету, представленную в виде экструдированного гранулированного корма для содержания лабораторных животных (мышей, крыс, хомяков) соответствующий Декларации о соответствии № РОСС RU. ПР 98, Д 00497 до 07.02.2016 г. и содержащий в своем составе пшеницу, ячмень, шрот соевый, муку рыбную, дрожжи, отруби, а также витамины и минеральные вещества, витаминно-минеральный комплекс, растительный жир, антиоксидант.

Исследования выполнялись в соответствии правилами лабораторной практики (GLP), со статьей 11 Федерального закона от 12 апреля 2010 г. №61-ФЗ «Об обращении лекарственных средств» и «Руководства по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических веществ» (2012).

При проведении исследований на белых беспородных мышах при внутрибрюшинном введении цирен исследовали в дозах 100, 300, 500 мг/кг, а левоглюкозенон в дозах 1, 10, 50, 100, 200 мг/кг. Количество вводимого вещества рассчитывали по объему введенного раствора в зависимости от массы тела с учетом максимально допустимого количества жидкости. Контрольная (интактная) группа животных включена в эксперимент для проведения сравнительной оценки состояния и поведения этих особей и подопытных животных. Данная группа животных по окончании первых суток наблюдений исключалась из эксперимента. Наблюдение за опытными группами проводилось в течение 14 сут.

Величину LD₅₀ вычисляли методом пробит-анализа с использованием программы BioStat 5.9 (AnalystSoft Inc.).

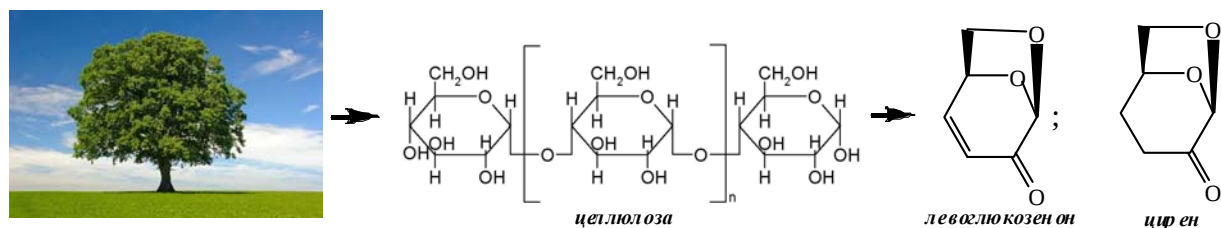


Рис.1. Получение левоглюкозенона

Результаты и их обсуждение

Показатели острой токсичности при внутрибрюшинном введении мышам левоглюкозенона и цирена представлены в табл. 1.

Таблица 1

Показатели токсичности левоглюкозенона и цирена

Шифр	Левоглюкозенон	Цирен
LD ₅₀ , мг/кг	46.8	>500

При внутрибрюшинном введении мышам цирена было установлено, что введение вещества в дозах от 100 до 500 мг/кг не вызывало гибели животных. Состояние животных соответствовало норме, изменений в поведении не зарегистрировано. Принимая во внимание отсутствие эффектов в максимально возможной в данном эксперименте дозировке, отмечаем, что LD₅₀ находится за пределами 500 мг/кг.

При внутрибрюшинном введении левоглюкозенона в дозировках 1 и 10 мг/кг гибель мышей не регистрировалась. При увеличении дозы до 50 мг/кг состояние животных было заторможенным, реакция на звуковые и тактильные раздражения сохранялась, в течение 20 мин после введения вещества отмечалась гибель 40% животных. При увеличении доз до 100 и 200 мг/кг в первые минуты после введения вещества отмечались тонические судороги, спазмы мышц брюшной полости и гибель 100% мышей.

При наблюдении за выжившими мышами в последующие дни после введения вещества изменений в поведении не было отмечено. Мыши активно передвигались в клетке, реагировали на звуковые и тактильные раздражители. Отсроченной гибели не зарегистрировано.

На рис. 1 представлена зависимость количества погибших мышей в течение 14 сут от дозы ле-

воглюкозенона, выраженной в мг/кг, после однократного внутрибрюшинного введения вещества. Линия тренда аппроксимации и сглаживания кривой острой токсичности левоглюкозенона при введении мышам внутрибрюшинно имеет прямую зависимость.

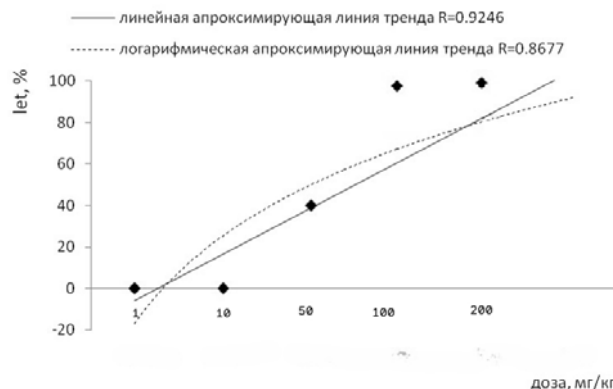


Рис. 1. Гибель мышей через 14 сут после однократного внутрибрюшинного введения вещества левоглюкозенона

При макроскопическом исследовании мышей, погибших после внутрибрюшинного введения вещества, установлено, что анатомический рисунок органов сохранен. Головной мозг и внутренние органы брюшной полости без изменения. Легкие темного цвета, множественные диафизные кровоизлияния в обеих долях легкого. Печень полнокровна. Видимых изменений в желудке не наблюдалось, складчатость желудка стерта.

Таким образом, исходя из величин острой токсичности (LD₅₀) при внутрибрюшинном пути введения, согласно классификации химических веществ по параметрам острой токсичности субстанцию цирена можно отнести к 3 классу (умеренно-токсичные вещества), а субстанцию левоглюкозенона — ко 2 классу опасности.

Литература

1. Мифтахов М.С., Валеев Ф.А., Гайсина И.Н. Левоглюкозенон: свойства, реакции и использование в тонком синтезе // Успехи химии.— 1993.— Т.62, №10.— С.922-936.
2. Levoglucosenone and Levoglucosans: Chemistry and Applications / Ed. Witczak, Z. J.— ATL Press, Science Publishers, Mount Prospect, IL, 1994.
3. Sarotti A.M., Zanardi M., Spanevello R.A. Recent applications of levoglucosenone as chiral synthon // Curr. Org. Synth.— 2012.— V.9.— Pp.439-459.
4. 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.— 2018.— Pp.590-604.
5. Sherwood J., De Bruyn M., Constantinou A., Moity L., Mc Elroy C.R., Farmer T.J., Duncan T., Raverty W., Hunta A.J., Clark J.H. Dihydrolevoglucosenone

References

1. Miftakhov M.S., Valeev F.A., Gaysina I.N. *Levoglucosenone: svoystva, reaktsii i ispol'zovaniye v tonkom sinteze* [Levoglucosenone: properties, reactions and use in fine synthesis]. *Uspekhi khimii* [Advances in Chemistry], 1993, vol. 62, no10. pp. 922-936.
2. Levoglucosenone and Levoglucosans: Chemistry and Applications, ed. Witczak, Z. J. ATL Press, Science Publishers, Mount Prospect, IL.1994.
3. Sarotti A.M., Zanardi M., Spanevello R.A. [Recent applications of levoglucosenone as chiral synthon]. *Curr. Org. Synth.*, 2012, vol.9, pp.439-459.
4. 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.*, 2018, pp.590-604.
5. Sherwood J., De Bruyn M., Constantinou A., Moity L., Mc Elroy C.R., Farmer T.J., Duncan T., Raverty W.,

- (Cyrene) as a bio-based alternative for dipolar aprotic solvents // *Chem. Commun.* – 2014. – V.50. – Pp.9650-9652.
6. Stini N.A., Gkizis P.L., Kokotos C.G. Cyrene: a bio-based novel and sustainable solvent for organic synthesis // *Green Chem.* – 2022. – V.24. – Pp.6435-6449.
 7. De Bruyn M., Budarin V.L., Misefari A., Shimizu S., Fish H., Cockett M., Hunt A.J., Hofstetter H., Weckhuysen B.M., Clark J.H., Macquarrie D.J. Geminal Diol of Dihydrolevoglucosenone as a Switchable Hydrotrope: A Continuum of Green Nanostructured Solvents // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2019. – V.7. – Pp.7878-7883.
 8. Bousfield T.W., R. Pearce K.P., Nyamini S.B., Angelis-Dimakis A., Camp J.E. Synthesis of amides from acid chlorides and amines in the bio-based solvent Cyrene // *Green Chem.* – 2019. – V.21. – Pp.3675-3681.
 9. Marino T., Galiano F., Molino A., Figoli A. New frontiers in sustainable membrane preparation: Cyrene™ as green bioderived solvent // *Journal of Membrane Science.* – 2019. – V.580. – Pp.224-234.
 10. Ray P., Hughes T., Smith C., Hibbert M., Saito K., Simon G.P. Development of bio-acrylic polymers from Cyrene™: transforming a green solvent to agreeen polymer // *Polym. Chem.* – 2019. – V.10. – Pp.3334-3341.
 11. 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. – V.57, №9. – Pp.966-969.
 12. Sharipov B.T., Davydova A.N., Ryabova A.S., Galimzyanova N.F., Valeev F.A. Synthesis and fungicidal activity of methylsulfanylmethyl ether derivatives of levoglucosenone // *Chemistry of Heterocyclic Compounds.* – 2019. – V.55. – Pp.31-37.
 13. Giri G.F., Danielli M., Marinelli R.A., Spanevello R.A. Cytotoxic effect of levoglucosenone and related derivatives against human hepatocarcinoma cell lines // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2016. – V.26. – Pp.3955-3957.
 14. Файзуллина Л. Х., Халилова Ю.А., Бадикова А.Д., Рябова А. С., Галимзянова Н. Ф., Валиуллина З.А., Самородов А.В., Валеев Ф.А. Биологическая активность α -диеновых производных цирена // *Баш. хим. ж.* – 2021. – Т.30, №3. – С.42-47.
 15. Насибуллина Р.А., Якупова Л.Р., Карамышева Л.Ш., Файзуллина Л.Х., Валеев Ф.А., Сафиуллин Р.Л. Антиоксидантные свойства (1R,9R,10R,13S)-4,5-диметил-8,11,15-триоксатетрацикло[7.4.1.110,-13.02,7]пентадека-2,4,6-триен-9-ола // *Вестник Томского Университета.* – 2023. – №31. – С.42-51.
 16. Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных средств. Ч.1. – М.: Гриф и К, 2012. – 944 с.
 - Hunta A.J., Clark J.H. [Dihydrolevoglucosenone (Cyrene) as a bio-based alternative for dipolar aprotic solvents]. *Chem. Commun.*, 2014, vol.50, pp.9650-9652.
 6. Stini N.A., Gkizis P.L., Kokotos C.G. [Cyrene: a bio-based novel and sustainable solvent for organic synthesis]. *Green Chem.*, 2022., vol.24, pp. 6435-6449.
 7. De Bruyn M., Budarin V.L., Misefari A., Shimizu S., Fish H., Cockett M., Hunt A.J., Hofstetter H., Weckhuysen B.M., Clark J.H., Macquarrie D.J. [Geminal Diol of Dihydrolevoglucosenone as a Switchable Hydrotrope: A Continuum of Green Nanostructured Solvents]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, vol. 7, pp.7878-7883.
 8. Bousfield T.W., R. Pearce K.P., Nyamini S.B., Angelis-Dimakis A., Camp J.E. [Synthesis of amides from acid chlorides and amines in the bio-based solvent Cyrene]. *Green Chem.*, 2019, vol.21, pp.3675-3681.
 9. Marino T., Galiano F., Molino A., Figoli A. [New frontiers in sustainable membrane preparation: Cyrene™ as green bioderived solvent]. *Journal of Membrane Science*, 2019, vol. 580, pp.224-234.
 10. Ray P., Hughes T., Smith C., Hibbert M., Saito K., Simon G.P. [Development of bio-acrylic polymers from Cyrene™: transforming a green solvent to agreeen polymer]. *Polym. Chem.*, 2019, vol. 10, pp. 3334-3341.
 11. 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, №9, pp.966-969.
 12. Sharipov B.T., Davydova A.N., Ryabova A.S., Galimzyanova N.F., Valeev F.A. [Synthesis and fungicidal activity of methylsulfanylmethyl ether derivatives of levoglucosenone]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2019, vol.55, pp.31-37.
 13. Giri G.F., Danielli M., Marinelli R.A., Spanevello R.A. [Cytotoxic effect of levoglucosenone and related derivatives against human hepatocarcinoma cell lines]. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2016, vol.26, pp.3955-3957.
 14. Faizullina L.Kh., Khalilova Yu.A., Badikova A.D., Ryabova A.S., Galimzyanova N.F., Valiullina Z.A., Samorodov A.V., Valeev F.A. *Biologicheskaya aktivnost' α -dienovykh proizvodnykh tsirena* [Biological activity of α -diene derivatives of cyrene]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2021, vol.30, no.3, pp.42-47.
 15. Nasibullina R.A., Yakupova L.R., Karamysheva L.Sh., Fajzullina L.H., Valeev F.A., Safiullin R.L. *Antioksidantnye svoystva (1R,9R,10R,13S)-4,5-dimetil-8,11,15-trioksatetraciklo[7.4.1.110,13.02,7]penta-deka-2,4,6-trien-9-ola* [Antioxidant properties of (1R,9R,10R,13S)-4,5-dimethyl-8,11,15-trioxatetracyclo[7.4.1.110,13.02,7]pentadeca-2,4,6-trien-9-ol]. *Vestnik Tomskogo Universiteta* [Bulletin of Tomsk University], 2023, no.31, pp.42-51.
 16. *Rukovodstvo po provedeniyu doklinicheskikh issledovaniy lekarstvennykh sredstv. Ch.1* [Guidelines for conducting preclinical studies of drugs. Part 1]. Moscow, Grif i K Publ., 2012, 944 p.

Н. А. Джафарова (к.х.н., доц.)

ПРИМЕНЕНИЕ ЦИРКОНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ

Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
кафедра «Химия и технология неорганических соединений»
AZ1010, Республика Азербайджан, г. Баку, пр. Азадлыг, 16/21; e-mail: jafarova-naxida@rambler.ru

N. A. Djafarova

APPLICATION OF ZIRCONIUM CATALYSTS IN OXIDATION REACTIONS OF ORGANIC SUBSTRATES

Azerbaijan State University of Oil and Industry
16/21, Azadlyq Ave., AZ1010, Baku, Azerbaijan; e-mail: jafarova-naxida@rambler.ru

Цирконий и его функционально-замещенные соединения способны произвести революцию в зеленом катализе, создавая хорошие перспективы для устойчивого будущего в области катализа. Их уникальные свойства и универсальность делают эти соединения идеальными катализаторами экологически чистых химических реакций. От производства экологически чистого авиационного топлива до процессов по переработке биомассы циркониевые катализаторы уже находят важное промышленное применение. Кроме того, циркониевые катализаторы также часто используют в реакциях окисления органических соединений. Рассмотрены основные результаты исследований в области использования циркониевых катализаторов в окислительных процессах органической химии.

Ключевые слова: легирование; носители для катализаторов; площадь поверхности; окисление; оксиды металлов; циркониевые катализаторы.

Цирконий – серебристо-белый ковкий и пластичный металл при комнатной температуре с содержанием в коре 162 ppm¹. Его соединения, демонстрирующие льюисовское кислотное поведение и высокие каталитические свойства, признаны относительно дешевыми, малотоксичными, стабильными, экологически чистыми и эффективными катализаторами различных важных органических превращений. Коммерчески доступный неорганический хлорид циркония широко применялся в качестве катализатора для ускорения реакций аминирования, присоединения по Михаэлю и окисления. Хорошо разработанные перфторсульфонаты цирконоцена могут приме-

Zirconium and its functionally substituted compounds have the potential to revolutionize green catalysis, creating promising prospects for a sustainable future in the field of catalysis. Their unique properties and versatility make these compounds ideal catalysts for environmentally friendly chemical reactions. The review highlights the application of both commercially available and synthesized zirconium catalysts in organic reactions over the past 5 years; the properties and applications of zirconium and its compounds as catalysts for accelerating organic transformations are presented. The main results of research in the field of using zirconium catalysts in oxidative processes in organic chemistry are considered.

Key words: catalyst supports; doping; metal oxides; oxidation; surface area; zirconium catalysts.

няться при аллилировании, ацилировании, этерификации и т.д. N-хелатирующие комплексы органоциркония эффективно ускоряют полимеризацию, гидроаминоалкилирование и фиксацию CO₂. В связи с этим нам представляется интересным проанализировать возможности использования как коммерчески доступных, так и синтезированных циркониевых катализаторов в органических реакциях за последние 5 лет, а также рассмотреть свойства и применение циркония и его соединений в качестве катализаторов для ускорения органических превращений.

Так, авторы работы² разработали устойчивые на воздухе, пригодные для хранения и высокоэффективные хиральные циркониевые кислоты Льюиса, которые эффективно промотируют

Дата поступления 21.08.24

асимметричные реакции типа Манниха, аза-Дильса-Альдера, альдольные и гетеро-реакции Дильса-Альдера с высокой энантиоселективностью.

Оксид циркония является единственным оксидом металла, поверхность которого проявляет и кислотные и основные, и окислительные и восстановительные свойства³. Интригующая, а иногда и уникальная каталитическая активность самого оксида циркония обсуждается в связи со свойствами поверхности. Также отмечается, что оксид циркония является интересным и полезным носителем катализаторов. Выяснено возникновение сверхкислотности при добавлении небольшого количества сульфат-иона к оксиду циркония. Охарактеризованы также поверхностные свойства бинарных оксидов, содержащих оксид циркония.

В работе⁴ рассмотрены примеры применения ZrO_2 в качестве катализаторов и носителей катализаторов. Представлены особенности структуры и свойств поверхности, в том числе поведение поверхностных ОН-групп. Представлены каталитические свойства диспергированного и промотированного ZrO_2 .

Применение циркониевых катализаторов в различных химических процессах также обсуждалось в работах^{5–11}.

Целью настоящей работы является исследование применения циркониевых катализаторов в реакциях окисления различных органических субстратов. Нами рассмотрены процессы окисления различных классов органических соединений в присутствии цирконий-содержащих катализаторов.

Окисление углеводородов

Результаты, представленные в работе¹², ясно показывают, что диоксид циркония, синтезированный осаждением хлорида цирконила $NaOH$, приводит к получению диоксида циркония с высокой площадью поверхности ($224 \text{ м}^2/\text{г}$), который относительно стабилен после воздействия высоких температур. Pd , нанесенный на этот диоксид циркония с большой площадью поверхности, демонстрирует более высокую частоту вращения при горении метана, чем когда он нанесен на диоксид циркония, полученный из хлорида цирконила, осажденного гидроксидом аммония. Авторы также обнаружили, что, когда коммерческий гидроксид циркония подвергается обработке с обратным холодильником $NaOH$, образуется диоксид циркония с высокой и стабильной площадью поверхности ($157 \text{ м}^2/\text{г}$) даже после его нагревания при 700°C . Pd , нанесенный на обработанный носитель коммерческого происхождения, демонстрирует самую высокую дисперсию и самую высокую внутреннюю активность среди других изученных препаратов. Результаты, представленные

в этой статье, открывают новые возможности для получения диоксида циркония с большой площадью поверхности с использованием коммерчески доступного гидроксида. Показано, что возможно стабилизировать диоксид циркония обработкой Na , а также получить высокую каталитическую активность в окислении метана на Pd , стабилизированном на таком носителе. Кинетические результаты и соответствующая механистическая интерпретация, а также результаты ИК подтверждают, что эффект согласуется с усилением взаимодействия воды с носителем, которое в конечном итоге влияет на кинетику реакции.

Ряд катализаторов на основе смешанных оксидов металлов церия и циркония был синтезирован методом механохимического измельчения из предшественников нитратов и протестирован на полное окисление пропана и нафталина¹³. Смешанные металлоксидные катализаторы $CeZrO_x$ оказались более активными по сравнению с чистыми CeO_2 и ZrO_2 , при этом катализатор $Ce_{0.90}Zr_{0.10}O_x$ был наиболее активен как в отношении полного окисления пропана, так и нафталина. Катализаторы были охарактеризованы методами XRD, TGA, рамановской спектроскопии, площади поверхности BET, методами XPS, TEM и SEM-EDX. Образование твердых растворов $CeZrO_x$ наблюдалось при содержании Zr от 5 до 25 %, а фазорасслоение материалов наблюдалось при более высоком содержании Zr , равном 50%. Включение Zr в решетку CeO_2 увеличило площадь поверхности по сравнению с чистыми CeO_2 и ZrO_2 , что свидетельствует о поверхностном обогащении Zr при сравнении концентраций с объемной. Было обнаружено, что введение Zr увеличивает поверхностную концентрацию кислородных дефектов в смешанных оксидах металлов $CeZrO_x$, концентрация этих дефектов на катализаторах имеет тенденцию, аналогичную общей окислительной активности пропана и нафталина: повышенное наличие кислородных дефектов и восстанавливаемость. Факторы, ответственные за повышенную общую окислительную активность смешанных металлоксидных катализаторов, и механохимический метод являются эффективным способом получения этих активных катализаторов.

В работе¹⁴ методом ИК-спектроскопии изучено частичное окисление метана на церий-циркониевых катализаторах. Концентрации метана и кислорода модулируются для различения активных видов и видов-зрителей с помощью модуляционной спектроскопии возбуждения. Ароматические и алкокси-поверхностные частицы модулируют синхронно друг с другом, подтверждая гипотезу о том, что эти виды конкурируют друг с другом при частичном окислении метана в мета-

нол; формиаты образуются во всех случаях, и эти виды связаны с полным сгоранием метана до углекислого газа и воды. Химическое зацикливание может быть подходящим методом реакционной техники для увеличения выхода продуктов селективного окисления, поскольку формиат и алкокси-частицы были разделены во время эксперимента по модуляции кислорода над никелем-медью на церии-диоксиде циркония. Наконец, исследованы две реакции (расщепление воды и частичное окисление гептана), катализируемые механическими силами. Была выдвинута гипотеза, что кислород можно механически вытеснить из решетки церия. Кислород из воды затем пополнит решетку, выделяя водород. Из-за загрязнения стального сосуда железом эта гипотеза не может быть подтверждена. Цирконат церия при измельчении в присутствии гептана демонстрирует инфракрасные полосы в области растяжения CO, что позволяет сделать вывод о том, что во время измельчения происходит своего рода окислительная реакция.

Медь в катализаторы на основе циркония перед прокаливанием при 600 °C вводили тремя способами: а – соосаждением нитрата меди и оксихлорида циркония; б – мокрой пропиткой нитрата меди на оксигидроксиде циркония ($ZrO(OH)_2$); в – или на оксигидроксиде циркония, предварительно прокаленном при 600 °C (ZrO_2). Были получены два атомных соотношения ($Cu/Zr=0.01$ и 0.1)¹⁵. Фазу кристаллизации катализаторов подтверждали методом рентгеновской дифракции (XRD). Медь стабилизирует метастабильную тетрагональную фазу диоксида циркония в образцах, приготовленных соосаждением и пропиткой над оксигидроксидом. Исследование изолированных ионов Fe^{3+} методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) также позволило доказать стабилизацию этой фазы. Более того, этот метод показал наличие двух типов парамагнитных форм меди, занимающих одни и те же позиции: изолированных ионов меди в октаэдрическом окружении, которое является лакунальным в случае соосаждений, и кластеров. Исследована активность этих катализаторов для полного окисления пропана. Пропитанные образцы показали лучшую каталитическую активность, чем соосажденные. Исследование ЭПР и измерение площади поверхности методом БЭТ после каталитического теста были проведены для того, чтобы обнаружить возможную дезактивацию катализаторов. Для соосажденных и пропитанных оксигидроксидных образцов обнаружено уменьшение площади поверхности за счет образования воды в ходе реакции окисления, сопровождающееся изменением структуры поверхности катализатора от тетраго-

нальной к моноклинной фазе. Катализаторы, пропитанные медью на $ZrO(OH)_2$, предварительно прокаленные при 600 °C, сочетают в себе лучшую активность и лучшую устойчивость к дезактивации.

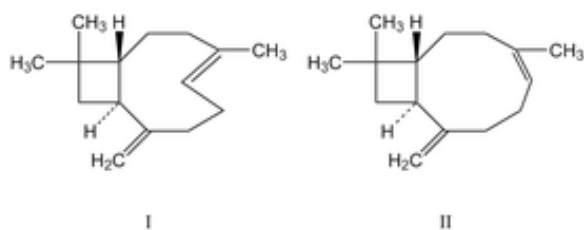
Оксидные катализаторы $MnO_x-ZrO_2-CeO_2$ синтезированы методом соосаждения с варьированием:

- 1) мольного соотношения $Zr/Zr+Ce$ при постоянном содержании марганца 0.3;
- 2) содержания марганца при постоянном молярном соотношении Zr/Ce , равном 1;
- 3) молярного соотношения $Mn/Mn+Zr$ при постоянном содержании Ce 0.5.

Катализаторы охарактеризованы методами РФА, адсорбции N_2 , ТПР и РФЭС. Каталитическую активность всех серий проверяли в реакциях окисления CO и пропана. В отличие от вариации содержания марганца мольное соотношение $Zr/Zr+Ce$ не оказывает существенного влияния на каталитические свойства. Зависимость каталитической активности окисления CO от содержания марганца имеет форму «вулкана», причем наилучшую каталитическую эффективность проявляет катализатор с $Mn/(Zr+Ce) = 1$. В случае реакции окисления пропана наблюдается «сигма»-зависимость, активность возрастает с увеличением мольного соотношения $Mn/(Mn+Zr+Ce)$ до 0.3, стабилизируясь при дальнейшем увеличении содержания марганца. РФА и РФЭС показали, что с увеличением концентрации Mn в катализаторах $MnO_x-ZrO_2-CeO_2$ увеличивается количество кристаллических оксидов марганца, таких как Mn_2O_3 и Mn_3O_4 , а также поверхностная концентрация катионов Mn увеличиваются. При уменьшении содержания твердого раствора $Mn_xZr_yCe_{1-x-y}O_2$ концентрация катионов марганца (x) в объеме смешанного оксида $Mn_xZr_yCe_{1-x-y}O_2$ растет. Максимальная активность окисления CO соответствует балансу между количеством твердого раствора и концентрацией катионов марганца в объеме смешанного оксида. Реакция окисления пропана менее чувствительна к состоянию иона марганца, чем к его количеству. При этом уменьшение содержания твердого раствора $Mn_xZr_yCe_{1-x-y}O_2$ с увеличением количества марганца в катализаторе компенсируется увеличением содержания кристаллических оксидов марганца и поверхностной концентрации марганца¹⁶.

Мезопористые силикаты циркония были получены с использованием двух различных методов: самосборки, вызванной испарением, и сухой пропитки коммерческого SiO_2 металлоорганическим предшественником без растворителя¹⁷. Образцы были охарактеризованы методами элементного анализа, рентгеноструктурного анализа, адсорбции N_2 , ПЭМ, DRS UV-vis и рамановской

спектроскопии. Каталитическую эффективность Zr–Si катализаторов оценивали при эпоксидировании трех типичных алкенов: циклогексена, циклооктена и кариофиллена, а также при окислении метилфенилсульфида с использованием водного пероксида водорода в качестве зеленого окислителя, при этом особое внимание было обращено на соотношение структура/активность и вопросы стабильности катализатора. Определены ключевые факторы, влияющие на конверсию субстрата и селективность эпоксида. Катализаторы с большим содержанием олигомерных частиц ZrO_2 проявили более высокую активность. Природа алкена и, в частности, его молекулярная затрудненность имеют решающее значение, поскольку адсорбция эпоксидного продукта является основным фактором, приводящим к быстрой дезактивации катализатора. Фактически, объемистые эпоксиды не проявляют такого эффекта. После оптимизации окисление кариофиллена дало *эндо*-циклический моноэпоксид с селективностью 77% при конверсии алкена 87%. Метилфенилсульфоксид давал 37% сульфоксида и 63% сульфона при конверсии сульфида 57%. Природа катализа была действительно гетерогенной, выщелачивания Zr не наблюдалось.



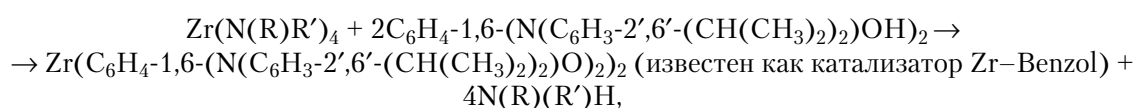
изомеры кариофиллена

Авторы работы¹⁸ использовали теорию функционала плотности для вычислительной разработки Zr-металлоорганического катализатора для селективного окисления субстратов с использованием молекулярного кислорода в качестве окислителя без совосстановителя. Каждый цикл селективного окисления включает четыре основных этапа: пероксо- или слабоадсорбированная группа O_2 высвобождает атом O в субстрат с образованием оксида субстрата и оксо-группы → молекула кислорода присоединяется к оксо-группе с образованием → η_2 -озоновой группы → группа η_2 -озона перегруппировывается с образованием η_3 -озоновой группы → группа η_3 -озона выделяет атом O в субстрат с образованием оксида субстрата и регенери-

рует пероксо- или слабоадсорбированную группу O_2 . Этот катализатор потенциально может быть синтезирован по реакции конденсации (схема 1).

Для прямого эпоксидирования этилена рассчитанный энтальпийный энергетический интервал (т.е. эффективная энергия активации для всего каталитического цикла) составляет 27.1 ккал/моль, что является одним из самых низких значений для катализаторов, изученных на сегодняшний день. Изучены механизмы реакций и стабильность различных форм катализаторов в зависимости от химического потенциала атома кислорода. Примечательно, что ароматическая связь в каждом лиганде предотвращает дезактивацию этого катализатора с образованием неактивной октаэдрической структуры, которая содержит те же атомы, что и диоксокомплекс $Zr(Ligand)_2(O)_2$. Из-за побочной реакции, которая может передавать аллильный атом H от алкена к катализатору, этот катализатор полезен для прямого эпоксидирования алкенов, таких как этилен, которые не содержат аллильные атомы H. Чтобы лучше понять химию реакции, авторы рассчитали чистые атомные заряды и порядок связей для двух каталитически значимых реакционных циклов. Эти результаты позволяют количественно оценить перенос электронов, а также образование и разрыв связей во время каталитического процесса.

Окислительное разложение трихлорэтилена (ТХЭ) исследовали с использованием палладиевых катализаторов, нанесенных на чистый и сульфатированный диоксид циркония¹⁹. Реакции проводили в сухих и влажных условиях при температуре от 200 до 1400 °C. Добавление воды в сырьё повлияло на распределение продукта реакции, значительно улучшив каталитическую активность. Спектроскопические исследования показали, что сильные кислотные центры играют важную роль в контроле каталитической активности. Установлено, что среди исследованных катализаторов наибольшую каталитическую активность в присутствии водяного пара проявляет катализатор на основе сульфата циркония, нагруженный Pd, с содержанием палладия 1% мас., обладающий стабильностью в течение 30 ч реакции. Успешная работа катализатора может быть объяснена стимулирующим действием активных центров Pd и сильных кислотных центров, индуцированных поверхностными сульфатными частицами на диоксид циркония.



где R и R' – CH_3 , CH_2CH_3 или другие алкильные группы.

Схема 1

Окисление спиртов

Для разработки нового катализатора каталитического разложения летучих органических соединений была оценена активность различных катализаторов на основе серебра (Ag) на оксидном носителе в реакции окисления метанола (MeOH)²⁰. На основании оценки активности считается, что диоксид циркония (ZrO_2) является заменителем церия (CeO_2) в качестве материала носителя. Ag-компонент катализатора на носителе ZrO_2 может полностью окислять MeOH до CO_2 , тогда как основным продуктом окисления MeOH над чистым ZrO_2 является CO. В этой работе 2.0% мас. Ag/ ZrO_2 проявляет превосходную активность, сравнимую с Ag/ CeO_2 . Кроме того, согласно данным ИК-Фурье-анализа *in situ* над Ag/ ZrO_2 и чистым ZrO_2 , считается, что метокси-, формиат и бикарбонаты, адсорбированные на поверхности ZrO_2 , являются промежуточными частицами. Таким образом, авторы пришли к выводу, что Ag-компонент значительно усиливает стадию окисления метокси-форм до CO_2 через формиат, что приводит к полному окислению MeOH до CO_2 на катализаторе Ag/ ZrO_2 .

Сообщается²¹, что проведены обширные исследования по модификации органических линкеров различными функциональными группами для улучшения свойств металлоорганических каркасов (МОФ) на основе Zr. Напротив, мало усилий было посвящено модификации Zr MOF по группе –ОН, возникающей из-за неполной координации Zr с органическими линкерами. Авторы этой работы сосредоточились на ковалентной иммобилизации окислительно-восстановительного железа к группе –ОН в узле MOF на основе Zr для селективного окисления бензилового спирта в бензальдегид, что является важной реакцией в органическом синтезе, фармацевтике и промышленности. В данной работе ацетилацетонат железа был включен в $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(HCOO)_6(1,3,5\text{-бензолтрикарбоксилат})_2$ или MOF-808. Стабильный на воздухе MOF-808, закрепленный Fe (Fe-MOF-808), подвергали скринингу на предмет селективного окисления бензилового спирта в бензальдегид. Fe-MOF-808 показал повышенную конверсию и селективность по бензальдегиду, а также каталитически превосходил исходный MOF-808 в реакции. Приготовленный твердый катализатор также продемонстрировал надежность без выщелачивания активного центра во время реакции, а также возможность повторного использования, по крайней мере, четырехкратного использования без значительной дезактивации.

Серию мезопористого цеолита Zr@MCM-41 с различным молярным соотношением Si/Zr при-

готовили с помощью бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ) в качестве матрицы²². И тогда наночастицы Pt были успешно загружены на Zr@MCM-41 методом коллоидного осаждения. Эти катализаторы были оценены на каталитическую окисление глицерина до глицериновой кислоты при низкой температуре. Результаты показали, что молярные отношения Si/Zr влияют на окисление первичной ОН-группы, что в свою очередь влияет на каталитическую активность и селективность. Катализатор Pt/Zr@MCM-41-100 показал лучшую каталитическую активность по конверсии глицерина и селективность по глицериновой кислоте достигала 50.7 и 65.0 % соответственно. Сочетание нескольких характеристик с помощью рентгеновской дифракции (XRD), адсорбции и десорбции N_2 , преобразования Фурье ИК-спектроскопии (FTIR), просвечивающей электронной микроскопии (TEM), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), ультрафиолетово-видимой (УФ-видимой) спектроскопии. Результат подтвердил, что каталитическая активность Pt/Zr@MCM41-100 связана со структурой носителя, дисперсией наночастиц Pt и взаимодействием между наночастицами Pt и носителем. Тем временем авторы исследовали стабильность Pt/Zr@MCM-41-100 катализатора и проанализировали причины дезактивации по характеристикам.

В работе²³ было обнаружено, что наночастицы фосфата никеля-циркония действуют как эффективные катализаторы селективного окисления широкого спектра спиртов до соответствующих им кетонов и альдегидов с использованием H_2O_2 в качестве окислителя и без каких-либо органических растворителей, катализаторов фазового переноса или добавок. Стерические и электронные свойства различных субстратов оказали существенное влияние на условия реакции, необходимые для достижения ацетилирования. Результаты показали, что этот метод может быть применен для хемоселективного окисления бензиловых спиртов в присутствии алифатических спиртов. Катализатор, использованный в настоящем исследовании, был охарактеризован методами ICP-OES, XRD, NH_3 -TPD, Py-FTIR, адсорбции-десорбции N_2 , SEM и TEM. Эти анализы показали, что межслоевое расстояние в катализаторе увеличивается с 0.75 до 0.98 нм при интеркалляции Ni^{2+} между слоями, тогда как кристалличность материала снижается. Нанокатализатор также можно было бы восстановить и повторно использовать как минимум семь раз без какого-либо заметного снижения его каталитической активности. Этот новый метод окисления спиртов имеет несколько ключевых преимуществ, включая мягкие и экологически чистые условия реак-

ции, короткое время реакции, отличные выходы и простоту обработки.

Исследовано каталитическое поведение биметаллических катализаторов-сплавов циркония с ванадием, молибденом и железом в реакции окислительного дегидрирования метанола²⁴. Выявлены условия формирования активной поверхности катализатора. Изучено превращение метанола в формальдегид, диметилловый эфир и диметоксиметан на биметаллических катализаторах. Характеризацию катализаторов проводили методами РФА, РФЭС и СЭМ. Показано, что активность образцов возрастает после обработки $O_2 + H_2$ и связана с сегрегацией активных компонентов сплавов (V, Mo) на поверхности катализаторов и реализацией их оптимальной степени окисления в условиях катализа.

Исследовано влияние загрузки платины (0.09–1.00 % мас.) на эффективность церий-циркониевых катализаторов на носителе для полного окисления этанола и толуола на воздухе²⁵. Введение платины способствовало уменьшению поверхностного церия и снижению кислотности катализаторов. При окислении этанола температура 50%-ной конверсии снижается с увеличением содержания платины. Такое увеличение каталитических характеристик было более выраженным для катализаторов с содержанием Pt 0.59 и 1.00 % мас. С другой стороны, большее количество побочных продуктов (в основном ацетальдегида) наблюдалось при увеличении содержания платины. Для всех катализаторов была выявлена корреляция между их H_2 -TPR-профилями и каталитической эффективностью. При окислении толуола только катализаторы с 0.59 и 1.00 % мас. Pt показали более низкую температуру конверсии 50%, чем исходный церий-цирконий. Эффект загрузки платины был менее выраженным, чем при окислении этанола, и корреляция между поведением восстановления и каталитическими характеристиками не наблюдалась. Превосходные каталитические характеристики катализаторов с 0.59 и 1.00 % мас. % Pt как при окислении этанола, так и толуола объясняются наличием крупных наночастиц платины, которые не наблюдались при более низких нагрузках Pt.

Окисление фенолов

Каталитическое жидкофазное окисление с использованием катализатора и газообразного кислорода является одной из наиболее перспективных технологий удаления опасных органических соединений из сточных вод²⁶. До настоящего времени сообщалось о различных гетерогенных катализаторах разложения фенольных соединений. Катализаторы на основе CeO_2-ZrO_2 недавно

были изучены, поскольку CeO_2-ZrO_2 действует как промотор, который доставляет активные формы кислорода изнутри решетки к активным центрам. Поскольку газообразный кислород трудно растворить в воде, использование промотора эффективно для реализации высокой каталитической активности в умеренных условиях. Также CeO_2-ZrO_2 проявляет высокую устойчивость к выщелачиванию металлов во время каталитической реакции в жидкой фазе. В статье рассмотрены исследования каталитического жидкофазного окисления фенольных соединений с использованием катализаторов на основе CeO_2-ZrO_2 .

На катализаторах $Pt/CeO_2-ZrO_2-Bi_2O_3/ZrO_2-X$ показано размерное влияние носителя ZrO_2 на каталитическую активность жидкофазного окисления фенола²⁷. В этой работе авторы выбрали шесть типов ZrO_2-X с контролируемым размером (X : A–F) (ZrO_2-A : 35 нм, ZrO_2-B : 22 нм, ZrO_2-C : 14 нм, ZrO_2-D : 11 нм, ZrO_2-E : 9 нм и ZrO_2-F : 2 нм). Площадь поверхности носителя ZrO_2-X была обратно пропорциональна размеру частиц ZrO_2 . ZrO_2-X (X : A–E) представляли собой кристаллическую фазу, а ZrO_2-F – аморфную фазу. Для катализаторов $Pt/CeO_2-ZrO_2-Bi_2O_3/ZrO_2-X$ (X : A–E) меньший размер частиц кристаллического носителя ZrO_2 (X : A–E) приводил к большей поверхности катализатора, что, в свою очередь, привело к усилению выделения кислорода и способности к хранению промотора $CeO_2-ZrO_2-Bi_2O_3$ и позволило осуществить окисление Pt^0 до Pt^{2+} с высокой активностью. Наибольшая активность была получена для катализатора $Pt/CeO_2-ZrO_2-Bi_2O_3/ZrO_2-E$, который имел наибольшую площадь поверхности и самые высокие способности к выделению и хранению кислорода; фенол полностью удалялся за время реакции 10 ч при 80 °C и атмосферном давлении (0.1 МПа).

Окисление монооксида углерода

Исследованы физико-химические свойства наноразмерных Au-катализаторов, нанесенных на легированный CeO_2 , и их каталитические характеристики в реакции окисления CO. Катализатор CeO_2 , легированный Au/Zr, значительно более активен, чем нелегированный Au/ CeO_2 , тогда как CeO_2 , легированный Au/ZrLa, проявляет наибольшую активность. Характеристика катализаторов методами рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), ПЭМ высокого разрешения и метода тонкой структуры рентгеновского поглощения показывает высокую однородность оксидных носителей и хорошо диспергированные наноразмерные наночастицы Au. Рамановская спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и темпе-

ратурно-программируемое восстановление H_2 показывают, что поверхностные формы кислорода являются основным фактором каталитической активности в реакции окисления CO, в то время как нанесенные частицы Au могут улучшать окислительно-восстановительные свойства и создавать кислородные вакансии. сайты на поддержке. Степень окисления Au не является основным фактором, определяющим активность катализаторов Au/легированный SeO_2 . Кроме того, обсуждается синергетический эффект Zr и La ²⁸.

Каталитическое окисление монооксида углерода на диоксиде циркония было исследовано кинетически для сравнения с результатами диоксида титана ²⁹. Эксперимент проводился при давлении газа 10^{-2} –100 мм рт.ст. при температуре 400–550 °C. Скорость реакции была пропорциональна P_{CO} и не зависела от PO_2 , а замедляющий эффект углекислого газа отсутствовал. Константа скорости этой реакции окисления практически совпадает с константой скорости восстановления диоксида циркония оксидом углерода. Механизм реакции можно объяснить так же, как и для диоксида титана. Каталитическая активность диоксида циркония в этой реакции практически такая же, как и у рутила. Энергия активации составляла около 12.5 ккал/моль, и эта величина была промежуточной между анатазом и рутилом. Такое же соотношение получено и для энергий активации термодесорбции поверхностного кислорода из этих катализаторов.

Окисление CO измеряли при атмосферном давлении на медно-оксидных катализаторах, нанесенных на $\gamma-Al_2O_3$, 3% $ZrO_2 + \gamma-Al_2O_3$, ZrO_2 (UFP) и ZrO_2 , а их каталитическое действие исследовали методом рентгеновской дифракции (XRD), программируемой по температуре. восстановление (TPR) и температурно-программируемая десорбция (TPD). Оксид меди, нанесенный на все эти катализаторы, находился в превосходном дисперсном состоянии; на данный момент каталитическая активность была максимальной. Медь в небольших количествах имела сильную тенденцию связываться с оксидом циркония и вызывала значительное увеличение активности. Когда поверхность оксида циркония была насыщена медью, избыток меди образовывал объемные частицы оксида меди, мало вносящие вклад в каталитическую активность. В экспериментах TPR наблюдалось три пика TPR при 170–210 °C (пик α и β) и выше 210 °C (пик β). В сочетании с наблюдениями с помощью XRD был сделан вывод, что высокодисперсный оксид меди(II) и объемистый оксид меди(II) восстанавливаются до металлической меди, давая пики α , β и γ соответственно. Анализы TPD показали, что катализаторы

демонстрировали пик ТПД адсорбированного на поверхности кислорода при температуре ниже 350 °C. Таким образом, с каталитической активностью может быть связано не только наличие адсорбированного на поверхности кислорода, но и десорбция α -форм кислорода из оксида меди, локализованного на ZrO_2 , которая увеличивается с увеличением содержания CuO ³⁰.

Окисление эфиров и других органических соединений

Диметиловый эфир (ДМЭ) с высокой селективностью реагирует при 500–600 К с образованием формальдегида на катализаторах MoO_x-ZrO_2 с широким диапазоном поверхностной плотности MoO_x (0.5–50.1 Mo/nm^2) и локальной структуры (мономеры, олигомеры, кристаллиты MoO_3 и $ZrMo_2O_8$) ³¹. Скорость реакции (на атом Mo) заметно возросла по мере увеличения поверхностной плотности MoO_x с 2.2 до 6.4 Mo/nm^2 , а двумерные полимолибдаты и кластеры MoO_3 стали преобладающими активными частицами. Скорость начинающегося стехиометрического восстановления образцов MoO_x-ZrO_2 в H_2 также увеличивается с увеличением поверхностной плотности MoO_x , что позволяет предположить, что каталитический оборот включает окислительно-восстановительные циклы, которые становятся быстрее по мере увеличения размера и размерности доменов MoO_x . Скорость реакции ДМЭ (на атом Mo) снижается по мере увеличения поверхностной плотности MoO_x выше 6.4 Mo/nm^2 , поскольку образуются кластеры MoO_3 и $ZrMo_2O_8$ со все более недоступными видами MoO_x . На MoO_x и $ZrMo_2O_8$ площадные скорости реакций достигают постоянного значения при поверхностной плотности MoO_x выше 10 Mo/nm^2 , поскольку открытые поверхности покрываются соответствующими активными частицами. Поверхности $ZrMo_2O_8$ были более склонны к восстановлению в H_2 , чем поверхности MoO_x , и демонстрировали более высокие скорости поверхностной реакции. Скорость реакции практически не зависела от давления O_2 , но порядок реакции в ДМЭ уменьшался от единицы при низких давлениях (<40 кПа) до нуля при более высоких давлениях (>60 кПа). ДМЭ реагирует по первичным путям, ведущим к $HCHO$, метилформиату и CO_x , с константами скорости k_1 , k_2 и k_3 соответственно, а также через вторичное преобразование $HCHO$ в метилформиат (k_4) и CO_x (k_5). Селективность по первичным $HCHO$ (и отношения $k_1/(k_2 + k_3)$) увеличивалась с увеличением поверхностной плотности MoO_x на MoO_x -содержащих образцах и достигала значений 80–90 % выше 10 Mo/nm^2 . Кинетические отношения, соответствующие вторичным реакциям $HCHO$ ($k_4/[(k_4 + k_5)C_{Ao}]$; C_{Ao} – входная концент-

рация ДМЭ), также увеличивались с увеличением поверхностной плотности MoO_x до значений ~ 0.1 и 0.8 на структурах MoO_x и ZrMo_2O_8 (при постоянной входной концентрации ДМЭ C_{Ao}) соответственно. Таким образом, увеличение покрытия поверхности $\text{ZrO}_2\cdot\text{MoO}_x$ или ZrMo_2O_8 приводит к более селективным структурам для синтеза НСНО из ДМЭ.

В работе ³² модифицированные и чистые церий-цирконийные катализаторы были приготовлены гидротермальным методом с использованием поверхностно-активных веществ. Аналитические методы, такие как порошковая рентгеновская дифракция (XRD), площадь поверхности BET-BJH, термогравиметрия/дифференциальная термогравиметрия (TG/DTG), спектроскопия комбинационного рассеяния света (РС), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ) и температурно-программируемое восстановление (TPR) использовались для характеристики структур готовых катализаторов. Сделан вывод об образовании кубической флюоритовой структуры церия-циркония. из рентгеноструктурного анализа. Степени окисления присутствующих металлов были изучены с помощью РФЭС. Целью данной работы было исследование влияния содержания церия и влияния празеодима в повышении активности сгорания сажи в катализаторах на основе церия. Наше исследование показало что порядок активности зависит от количества церия и модифицированного металла. Модификация церий-цирконийных катализаторов с празеодимом значительно повышают каталитическую активность. Примечательно, что степень протекания реакции горения сажи коррелирует с улучшением окислительно-восстановительные свойства и синергетическим эффектом празеодима и цериевого компонента.

В работе ³³ представлены физико-химические характеристики и активность серебряных катализаторов на диоксиде циркония в окислении загрязняющих веществ, присутствующих в вы-

лопах дизельных двигателей (пропана, пропена, нафталина и сажи). Была приготовлена серия катализаторов на серебряном носителе Ag_xZ ($x = 1.5$ и 10% мас., Z – диоксид циркония), которые были исследованы различными методами характеристики. Результаты показывают, что серебро в основном находится в виде небольших наночастиц металла (<10 нм), диспергированных по подложке. Металлическая фаза сосуществует с оксидными фазами AgO_x . Серебро вводится в диоксид циркония, образуя катализаторы Ag-ZrO_2 с высокой активностью окисления пропена и нафталина. Эти катализаторы также проявляют некоторую активность при сжигании сажи. Разновидности серебра могут вместе с диоксидом циркония участвовать в каталитическом окислительно-восстановительном цикле посредством синергетического эффекта, обеспечивая места, способствующие миграции и доступности кислорода, чему способствует наличие структурных дефектов. Это новое применение системы $\text{AgO}_x\text{-Ag/ZrO}_2$ в реакции горения пропена и нафталина. Результаты весьма многообещающие, учитывая, что значения T_{50} , найденные для обеих модельных молекул, довольно низкие.

Исследования в области применения циркониевых катализаторов в процессах окисления органических соединений также рассматривались в работах ^{34, 35}.

Таким образом, анализ результатов исследований, проведенных в области применения цирконий-содержащих катализаторов в реакциях окисления органических соединений показывает, что циркониевые соединения находят весьма широкое применения в этих реакциях. В наших исследованиях для окисления циклических кетонов в лактоны по реакции Байера-Виллигера были использованы цирконий-содержащие гетерополи-кислоты. Показано, что такие катализаторы позволяют повысить выход образующихся в результате реакции целевых лактонов и в некоторой степени умягчить условия протекания реакции.

Литература

1. Peng L., Yanting Zh., Yang T. Zirconium-Based Catalysts in Organic Synthesis // *Top. Curr. Chem. (Cham)*.– 2022.– V.380, №5.– Pp.41-60.
2. Kobayashi S., Ueno M., Saito S. Air-stable, storable, and highly efficient chiral zirconium catalysts for enantioselective Mannich-type, aza Diels-Alder, aldol, and hetero Diels-Alder reactions // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*.– 2004.– V.101, №15.– Pp.5476-4381.
3. Tanabe K. Surface and catalytic properties of ZrO_2 // *Materials Chemistry and Physics*.– 1985.– V.13, №3-4.– Pp.347-364.
4. Yamaguchi T. Application of ZrO_2 as a catalyst and a catalyst support // *Catalysis Today*.– 1994.– V.20, №2.– Pp.199-217.

References

1. Peng L., Yanting Zh., Yang T. [Zirconium-Based Catalysts in Organic Synthesis]. *Top. Curr. Chem. (Cham)*, 2022, vol.380, no.5, pp.41-60.
2. Kobayashi S., Ueno M., Saito S. [Air-stable, storable, and highly efficient chiral zirconium catalysts for enantioselective Mannich-type, aza Diels-Alder, aldol, and hetero Diels-Alder reactions]. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 2004, vol.101, no.15, pp.5476-4381.
3. Tanabe K. [Surface and catalytic properties of ZrO_2] *Materials Chemistry and Physics*, 1985, vol.13, no.3-4, pp.347-364.
4. Yamaguchi T. [Application of ZrO_2 as a catalyst and a catalyst support]. *Catalysis Today*, 1994, vol.20, no.2, pp.199-217.

5. Daniel S., Schuurman Y., Farrusseng D. Surface effect of nano-sized cerium-zirconium oxides for the catalytic conversion of methanol and CO₂ into dimethyl carbonate // *Journal of Catalysis*.– 2021.– V.394, №1.– Pp.486-494.
6. Wongkaew A. Effect of Cerium Oxide and Zirconium Oxide to Activity of Catalysts // *Chiang Mai. J. Sci.*– 2008.– V.35, №1.– Pp.156-162
7. Pudukudya M., Yaakob Z. Catalytic aspects of ceria-zirconia solid solution: Part-I An update in the synthesis, properties and chemical reactions of ceria zirconia solid solution // *Der Pharma Chemica*.– 2014.– V.6, №1.– Pp.188-216
8. Kourieh R., Bennici S., Auroux A. Acid and redox properties of tungstated zirconia catalysts // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*.– 2012.– V.105.– Pp.101-111.
9. Kauppi I., Honkala K., Krause A. ZrO₂ Acting as a Redox Catalyst // *Topics in Catalysis*.– 2016.– V.59, №8.– Pp.823-832.
10. Tuel A., Gontier S., Teissier R. Zirconium containing mesoporous silicas: new catalysts for oxidation reactions in the liquid phase // *Chemical Communications*.– 1996.– №5.– Pp.651-653.
11. Gontier S., Tuel A. Zirconium containing mesoporous silicas: New catalysts for oxidation reactions in the liquid phase // *Studies in Surface Science and Catalysis*.– 1997.– V.105.– Pp.1085-1092.
12. Guerrero S., Araya P., Wolf E. Methane oxidation on Pd supported on high area zirconia catalysts // *Applied Catalysis A. General*.– 2006.– V.298, №1.– Pp.243-253.
13. Day A., Davies Th., Morgan D. Mechanochemical preparation of ceria-zirconia catalysts for the total oxidation of propane and naphthalene Volatile Organic Compounds // *Applied Catalysis B. Environmental*.– 2019.– V.253.– Pp.331-340.
14. Williams O. Partial Oxidation of Hydrocarbons Over Ceria Zirconia Catalysts // Doctoral thesis. Georgia Institute of Technology.– USA.– 2022.– 86 p.
15. Labaki M., Lamonier F., Siffert S. Influence of the preparation method on the activity and stability of copper-zirconium catalysts for propene deep oxidation reaction // *Colloids and Surfaces. A Physicochemical and Engineering Aspects*.– 2003.– V.227, №1–3.– Pp.63-75.
16. Afonassenko T.N., Yurpalova D.V., Vinokurov Z.S. The Formation of Mn–Ce–Zr Oxide Catalysts for CO and Propane Oxidation: The Role of Element Content Ratio // *Catalysts*.– 2023.– V.13, №1.– Pp.211-219.
17. Ivanchikova I.D., Zalomayeva O.V., Maksimchuk N.V. Alkene Epoxidation and Thioether Oxidation with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Mesoporous Zirconium-Silicates // *Catalysts*.– 2022.– V.12, №7.– Pp.742-749.
18. Yang B., Manz Th. Computationally designed zirconium organometallic catalyst for direct epoxidation of alkenes without allylic H atoms: aromatic linkage eliminates formation of inert octahedral complexes // *Theoretical Chemistry Accounts*.– 2016.– V.135.– Pp.21-28.
19. Park J-N., Lee C-W., Chang J-S. Catalytic Oxidation of Trichloroethylene over Pd-Loaded Sulfated Zirconia // *Bulletin of the Korea Chemical Society*.– 2004.– V.25, №9.– Pp.1355-1360.
20. Shimoda N., Umehara Sh., Kasahara M. Methanol oxidative decomposition over zirconia supported
5. Daniel S., Schuurman Y., Farrusseng D. [Surface effect of nano-sized cerium-zirconium oxides for the catalytic conversion of methanol and CO₂ into dimethyl carbonate]. *Journal of Catalysis*, 2021, vol.394, no.1, pp.486-494.
6. Wongkaew A. [Effect of Cerium Oxide and Zirconium Oxide to Activity of Catalysts]. *Chiang Mai. J. Sci.* 2008, vol.35, no., pp.156-162.
7. Pudukudya M., Yaakob Z. [Catalytic aspects of ceria-zirconia solid solution: Part-I An update in the synthesis, properties and chemical reactions of ceria zirconia solid solution]. *Der Pharma Chemica*, 2014, vol.6, no.1, pp.188-216.
8. Kourieh R., Bennici S., Auroux A. [Acid and redox properties of tungstated zirconia catalysts]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2012, vol.105, pp.101-111.
9. Kauppi I., Honkala K., Krause A. [ZrO₂ Acting as a Redox Catalyst]. *Topics in Catalysis*, 2016, vol.59, no.8, pp.823-832.
10. Tuel A., Gontier S., Teissier R. [Zirconium containing mesoporous silicas: new catalysts for oxidation reactions in the liquid phase]. *Chemical Communications*, 1996, no.5, pp.651-653.
11. Gontier S., Tuel A. [Zirconium containing mesoporous silicas: New catalysts for oxidation reactions in the liquid phase]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1997, vol.105, pp.1085-1092.
12. Guerrero S., Araya P., Wolf E. [Methane oxidation on Pd supported on high area zirconia catalysts]. *Applied Catalysis A. General*, 2006, vol.298, no.1, pp.243-253.
13. Day A., Davies Th., Morgan D. [Mechanochemical preparation of ceria-zirconia catalysts for the total oxidation of propane and naphthalene Volatile Organic Compounds]. *Applied Catalysis B. Environmental*, 2019, vol.253, pp.331-340.
14. Williams O. [Partial Oxidation of Hydrocarbons Over Ceria Zirconia Catalysts] Doctoral thesis. Georgia Institute of Technology, USA, 2022, 86 p.
15. Labaki M., Lamonier F., Siffert S. [Influence of the preparation method on the activity and stability of copper-zirconium catalysts for propene deep oxidation reaction]. *Colloids and Surfaces. A Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003, vol.227, no.1–3, pp.63-75.
16. Afonassenko T.N., Yurpalova D.V., Vinokurov Z.S. [The Formation of Mn–Ce–Zr Oxide Catalysts for CO and Propane Oxidation: The Role of Element Content Ratio]. *Catalysts*, 2023, vol.13, no.1, pp.211-219.
17. Ivanchikova I.D., Zalomayeva O.V., Maksimchuk N.V. [Alkene Epoxidation and Thioether Oxidation with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Mesoporous Zirconium-Silicates]. *Catalysts*, 2022, vol.12, no.7, pp.742-749.
18. Yang B., Manz Th. [Computationally designed zirconium organometallic catalyst for direct epoxidation of alkenes without allylic H atoms: aromatic linkage eliminates formation of inert octahedral complexes]. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2016, vol.135, pp.21-28.
19. Park J-N., Lee C-W., Chang J-S. [Catalytic Oxidation of Trichloroethylene over Pd-Loaded Sulfated Zirconia]. *Bulletin of the Korea Chemical Society*, 2004, vol.25, no.9, pp.1355-1360.
20. Shimoda N., Umehara Sh., Kasahara M. [Methanol oxidative decomposition over zirconia supported

- silver catalyst and its reaction mechanism // *Applied Catalysis A General*.– 2015.– V.507.– Pp.56-64.
21. Taweesak P., Lekjing Y., Chirawatkul P. Exploitation of missing linker in Zr-based metal-organic framework as the catalyst support for selective oxidation of benzyl alcohol // *APL Materials*.– 2019.– V.7, №11.– P.111109.
22. Ke Y-H., Huanhuan X., Qin H. Low-Temperature Catalytic Oxidation of Glycerol to Glyceric Acid over Zr@MCM-41 Supported Pt Catalyst // *Research Square*.– 2023.– №1.– Pp 231-238.
23. Hajipour A., Karimi H., Koochi A. Selective oxidation of alcohols over nickel zirconium phosphate // *Chinese Journal of Catalysis*.– 2015.– V.36, №7.– Pp.1109-1116.
24. Efendi A., Magerramova L., Aliyeva A. Feature of catalysis on bimetallic alloys Zr with V, Mo, and Fe in the reaction of methanol oxidation // *Turk J. Chem.*– 2021.– V.45, №4.– Pp.1070-1085.
25. Topka P., Kaluza L., Gaalova J. Total oxidation of ethanol and toluene over ceria-zirconia supported platinum catalysts // *Chemical Papers*.– 2016.– V.70.– Pp.898-906.
26. Nunotani N., Supandi A.R., Choi P-G. Catalytic Liquid-Phase Oxidation of Phenolic Compounds Using Ceria-Zirconia Based Catalysts // *Front. Chem.*– 2018.– V.6.– Pp.553-559.
27. Supandi A., Nunotani N., Imanak N. Particle size effect of ZrO₂ supports on catalytic liquid-phase oxidation of phenol over Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃/ZrO₂ catalysts // *Journal of Asian Ceramic Societies*.– 2020.– V.8, №3.– Pp.745-752.
28. Yang Q., Linying D., Wang X. CO oxidation over Au/ZrLa-doped CeO₂ catalysts: Synergistic effect of zirconium and lanthanum // *Chinese Journal of Catalysis*.– 2016.– V.37, №8.– Pp.1331-1339.
29. Takuya H., Yoshito O., Yasuo I. The Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Zirconium Dioxide // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*.– 1972.– V.45, №5.– Pp.1288-1291.
30. Zhou R-X., Jiang X-Y., Mao J-X. Oxidation of carbon monoxide catalyzed by copper-zirconium composite oxides // *Applied Catalysis A General*.– 1997.– V.162, №1-2.– Pp.213-222.
31. Haichao L., Cheung P., Iqlesia E. Zirconia-Supported MoOx Catalysts for the Selective Oxidation of Dimethyl Ether to Formaldehyde: Structure, Redox Properties, and Reaction Pathways // *J. Phys. Chem. B*.– 2003.– V.107, №17.– Pp.4118-4127.
32. Daniel S., George R., Sugunan S. Inherent Reactivity of Praseodymium-Modified Ceria-Zirconia Catalysts for Oxidation of Soot // *Malaysian Journal of Chemistry*.– 2021.– V.23, №3.– Pp.43-51.
33. Montana M., Leguizamon Aparicio M., Osxachoque M.A. Zirconia-Supported Silver Nanoparticles for the Catalytic Combustion of Pollutants Originating from Mobile Sources // *Catalysts*.– 2019. V.9, №3.– Pp.297-303.
34. Licint G., Bonchio M., Modena G. Stereoselective catalytic sulfoxidations mediated by new titanium and zirconium C₃ trialkanolamine complexes // *Pure Applied Chemistry*.– 1999.– V.71, №3.– Pp.463-472.
35. Hamoud H., Azambre B., Finqueneisel G. Reactivity of ceria-zirconia catalysts for the catalytic wet peroxidative oxidation of azo dyes: reactivity and quantification of surface Ce(IV)-peroxo species // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*.– 2016.– V.91, №9.– Pp.2462-2473.
- silver catalyst and its reaction mechanism]. *Applied Catalysis A General*, 2015, vol.507, pp.56-64
21. Taweesak P., Lekjing Y., Chirawatkul P. [Exploitation of missing linker in Zr-based metal-organic framework as the catalyst support for selective oxidation of benzyl alcohol]. *APL Materials*, 2019, vol.7, no.11, p.111109.
22. Ke Y-H., Huanhuan X., Qin H. [Low-Temperature Catalytic Oxidation of Glycerol to Glyceric Acid over Zr@MCM-41 Supported Pt Catalyst]. *Research Square*, 2023, no.1, pp 231-238.
23. Hajipour A., Karimi H., Koochi A. [Selective oxidation of alcohols over nickel zirconium phosphate]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, vol.36, no.7, pp.1109-1116.
24. Efendi A., Magerramova L., Aliyeva A. [Feature of catalysis on bimetallic alloys Zr with V, Mo, and Fe in the reaction of methanol oxidation]. *Turk J. Chem.*, 2021, vol.45, no.4, pp.1070-1085.
25. Topka P., Kaluza L., Gaalova J. [Total oxidation of ethanol and toluene over ceria-zirconia supported platinum catalysts]. *Chemical Papers*, 2016, vol.70, pp.898-906.
26. Nunotani N., Supandi A.R., Choi P-G. [Catalytic Liquid-Phase Oxidation of Phenolic Compounds Using Ceria-Zirconia Based Catalysts] *Front. Chem.*, 2018, vol.6, pp.553-559.
27. Supandi A., Nunotani N., Imanak N. [Particle size effect of ZrO₂ supports on catalytic liquid-phase oxidation of phenol over Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃/ZrO₂ catalysts] *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2020, vol.8, no.3, pp.745-752.
28. Yang Q., Linying D., Wang X. [CO oxidation over Au/ZrLa-doped CeO₂ catalysts: Synergistic effect of zirconium and lanthanum]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, vol.37, no.8, pp.1331-1339.
29. Takuya H., Yoshito O., Yasuo I. [The Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Zirconium Dioxide]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1972, vol.45, no.5, pp.1288-1291.
30. Zhou R-X., Jiang X-Y., Mao J-X. [Oxidation of carbon monoxide catalyzed by copper-zirconium composite oxides]. *Applied Catalysis A General*, 1997, vol.162, no.1-2, pp.213-222.
31. Haichao L., Cheung P., Iqlesia E. [Zirconia-Supported MoOx Catalysts for the Selective Oxidation of Dimethyl Ether to Formaldehyde: Structure, Redox Properties, and Reaction Pathways]. *J. Phys. Chem. B.*, 2003, vol.107, no.17, pp.4118-4127.
32. Daniel S., George R., Sugunan S. [Inherent Reactivity of Praseodymium-Modified Ceria-Zirconia Catalysts for Oxidation of Soot]. *Malaysian Journal of Chemistry*, 2021, vol.23, no.3, pp.43-51.
33. Montana M., Leguizamon Aparicio M., Osxachoque M.A. [Zirconia-Supported Silver Nanoparticles for the Catalytic Combustion of Pollutants Originating from Mobile Sources]. *Catalysts*, 2019, vol.9, no.3, pp.297-303.
34. Licint G., Bonchio M., Modena G. [Stereoselective catalytic sulfoxidations mediated by new titanium and zirconium C₃ trialkanolamine complexes]. *Pure Applied Chemistry*, 1999, vol.71, no.3, pp.463-472.
35. Hamoud H., Azambre B., Finqueneisel G. [Reactivity of ceria-zirconia catalysts for the catalytic wet peroxidative oxidation of azo dyes: reactivity and quantification of surface Ce(IV)-peroxo species]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2016, vol.91, no.9, pp.2462-2473.

В. А. Крайкин (д.х.н., гл.н.с.)¹, Э. М. Батталов (д.х.н., с.н.с.)¹, С. Н. Салазкин (д.х.н., проф., гл.н.с.)²

БРОМИРОВАННЫЕ ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДЫ КАК ПОЛИМЕРНЫЕ ФОТОИНИЦИАТОРЫ ДЛЯ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

¹ Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН,
лаборатория полимерной химии
450054, г. Уфа, пр. Октября, 69; e-mail: vkrajkin@mail.ru

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, лаборатория полиариленов
119991 Москва, ул. Вавилова, 28; e-mail: snsalsal@ineos.ac.ru

V. A. Kraikin, E. M. Battalov, S. N. Salazkin

BROMINATED POLYDIPHENYLENEPHTHALIDES AS POLYMERIC PHOTOINITIATORS FOR VINYL MONOMERS

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

² A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the RAS
28, Vavilova Str., 119991, Moscow, Russia; e-mail: snsalsal@ineos.ac.ru

Показана возможность привитой сополимеризации сложных эфиров акриловой и метакриловой кислот, а также ряда других виниловых мономеров на поверхности бромированного полидифениленфталида (ПДФ-Br). При этом бромированный ПДФ становится полимерным фотоинициатором для широкого круга виниловых мономеров, и его применение в процессах привитой сополимеризации позволит получать привитые ароматически-алифатические сополимеры различного химического строения с различным гидрофильно-гидрофобным отношением. Варьируя степень галогенирования, дозу облучения и продолжительность полимеризации, можно регулировать как частоту прививки, так и длину боковых ветвей в привитом сополимере.

Ключевые слова: бромированный полидифениленфталид; виниловые мономеры; полимерные щетки; фотополимеризация.

**Работа выполнена по теме
№122031400279-9 госзадания УФИХ УФИЦ
РАН**

Привитые сополимеры, и, прежде всего, полимерные мембраны, модифицированные полимерными щетками, находят все более широкое применение в процессах очистки и разделения газов и жидкостей, в хроматографии, в производстве

The possibility of graft polymerization of acrylic and methacrylic acids esters of as well as other vinyl monomers at the surface of brominated polydiphenylenephthalide (PDF-Br). In this case, brominated PDF becomes a polymeric photoinitiator for a wide range of vinyl monomers, and its use in graft copolymerization processes will make it possible to obtain grafted aromatic-aliphatic copolymers of various chemical structures with different hydrophilic-hydrophobic ratios. By varying the halogenations degree of PDF-Br and the radiation dose can be adjusted as the frequency of vaccination and the length of the lateral branches in graftcopolymer.

Key words: brominated polydiphenylenephthalide; polymer brushes; vinyl monomers, photopolymerization.

**The work was carried out on topic
no.122031400279-9 of the state assignment of the
Ufa Institute of Chemistry of Ufa Federal Research
Centre of the RAS**

хемо- и биосенсоров^{1–3}. В таких двухслойных пленках подложка из первого полимера обеспечивает механическую прочность изделия, а привитый на ее поверхности второй полимер – степень проницаемости мембраны, и, как следствие, селективность и эффективность разделения. При проведении привитой сополимеризации полимер,

Дата поступления 21.09.24

к которому производится прививка мономера, активируют фото-^{4,5} или радиационным облучением^{6,7}, обработкой плазмой⁸, генерируют на его поверхности высокорекреационные пероксидные группы^{9,10}. Наличие активных функциональных групп и легко отрываемых атомов существенно упрощает синтез привитых сополимеров, позволяет проводить процесс в контролируемом режиме и получать привитые продукты с заданными свойствами и характеристиками. Так, одними из первых привитых сополимеров были сополимеры, получаемые при УФ-облучении частично бромированного полистирола, растворенного в метилметакрилате^{11,12}.

В данном сообщении приводятся результаты, демонстрирующие возможность получения новых привитых сополимеров на основе бромированных полиариленфталидов – тепло-, термо- и хемостойких полигетероариленов, обладающих прекрасной растворимостью и пленкообразующими свойствами, а также высокими физико-механическими характеристиками. В качестве матрицы и одновременно полимерного фотоинициатора, на поверхности которой производилась полимеризация различных мономеров, нами были использованы бромзамещенный полидифениленфталид (ПДФ-Br), впервые полученный ранее прямым галогенированием фениленовых колец основной цепи полидифениленфталидов^{13–15}. Показана возможность прививки к ПДФ-Br сложных эфиров акриловой и метакриловой кислот, а также ряда других мономеров винилового ряда.

Материалы и методы исследования

В работе использовали коммерчески доступные исходные мономеры. Привитую сополимеризацию всех исследованных мономеров осуществ-

ляли по следующей общей методике. Пленку ПДФ-Br толщиной 30–50 мкм, свободную или нанесенную на стеклянную пластинку, погружали в тонкий слой жидкого мономера и облучали ультрафиолетовым светом ртутной лампы высокого давления марки ПРК-4. Расстояние от источника излучения до объектов полимеризации составляло 14 см. По окончании экспозиции образцы отмывали от гомополимеров селективными растворителями, высушивали до постоянного веса и гравиметрическим методом определяли степень прививки q (мг/см²).

Результаты и их обсуждение

При фотохимическом отщеплении атомов брома во всех исследуемых реакционных системах одновременно протекают два процесса: образование привитого сополимера и гомополимеризация мономера, инициируемая как УФ-облучением, так и отщепившимися радикалами брома, диффундирующими из полимерной пленки в объем мономера М (схема 1).

При сравнении эффективности прививки мономеров винилового ряда было установлено, что активность винилацетата и акрилонитрила в реакции сополимеризации сопоставима с активностью выбранного в качестве образца сравнения метилметакрилата (ММА) (табл.). Несколько хуже протекает прививка стирола и акриловой кислоты, показавших в этой реакции близкую активность. В ряду исследованных алифатических эфиров метакриловой кислоты, активность мономера снижается с ростом длины спиртового радикала R: метил > бутил > гексил. В случае эфиров акрилового ряда наблюдается обратная картина: чем длиннее R, тем активнее мономер.

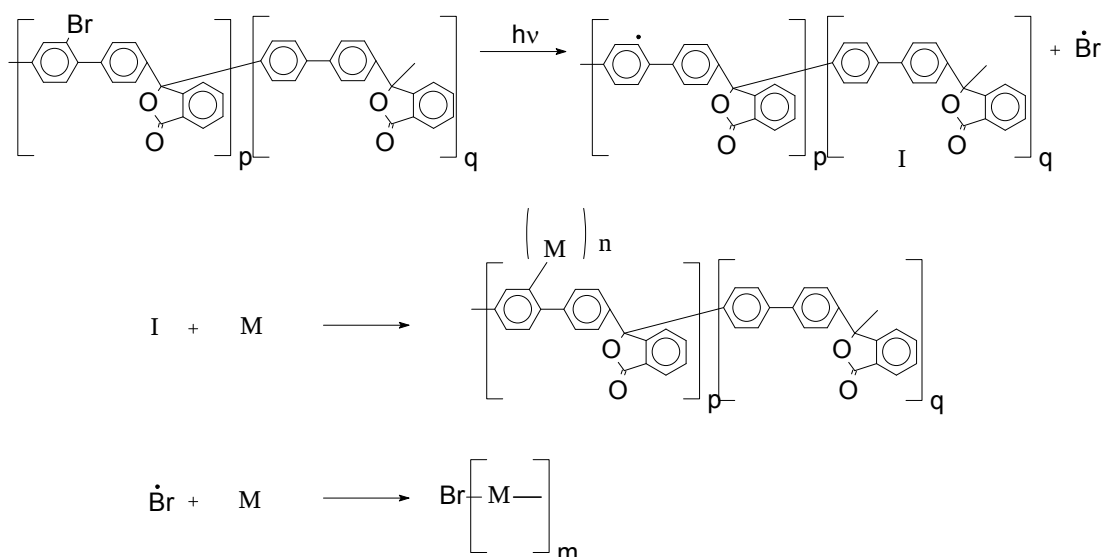


Схема 1

Мономеры, имеющие реакционноспособные эпоксидные и гидроксильные группы, с функциональностью $f \geq 2$ (соединения **13-15**) дают нерастворимые сшитые продукты.

Для изучения влияния на выход сополимера таких параметров сополимеризации, как доза (продолжительность) облучения и содержание брома в исходном ПДФ-Br, в качестве модельного мономера был использован ММА. Для слежения за протеканием процесса, и для оценки степени прививки мономера помимо гравиметрического анализа была использована ИК-спектметрия. Как видно из рис. 1, прививка ММА к ПДФ-Br сопровождается уменьшением интенсивности полосы поглощения карбонильной группы фталидного цикла в ПДФ ($\nu = 1780 \text{ см}^{-1}$) и появлением характеристической полосы поглощения карбонильной группы в ПММА ($\nu = 1735 \text{ см}^{-1}$), интенсивность которой в ходе реакции увеличивается. В первые минуты облучения количество привитого ММА быстро возрастает (чем выше содержание брома, тем выше скорость прививки) затем, по мере отщепления брома, скорость реакции замедляется (рис. 2). Количество привитого ПММА линейно зависит от степени бромирования ПДФ (рис. 3).

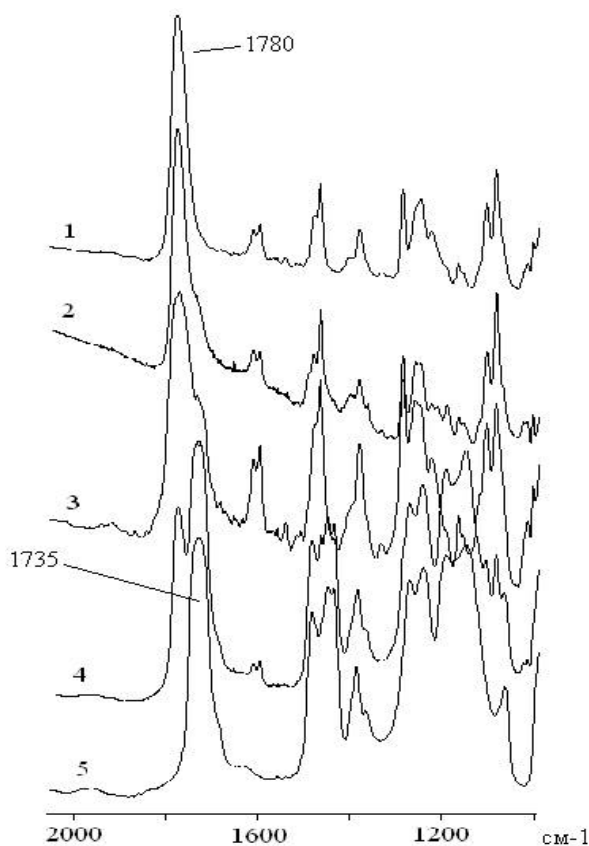


Рис. 1. ИК-спектры пленок ПММА (5) и ПДФ-Br ($C_{Br} = 0.9$ атом/осново-моль) после прививки ММА в течение 0 (1), 10 (2), 15 (3) и 45 мин (4)

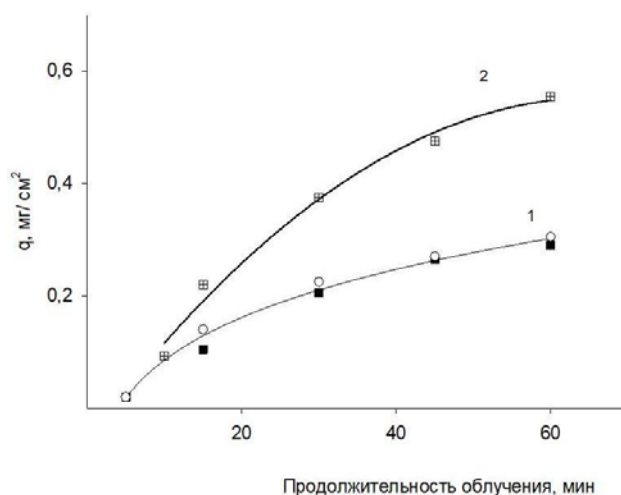


Рис. 2. Выход привитого ПММА в зависимости от продолжительности облучения образцов ПДФ-Br с содержанием брома 0.3 (1) и 0.9 (2) атомов на повторяющееся полимерное звено (пустыми кружками и закрашенными квадратами помечены параллельные опыты, каждая точка – отдельная пленка)

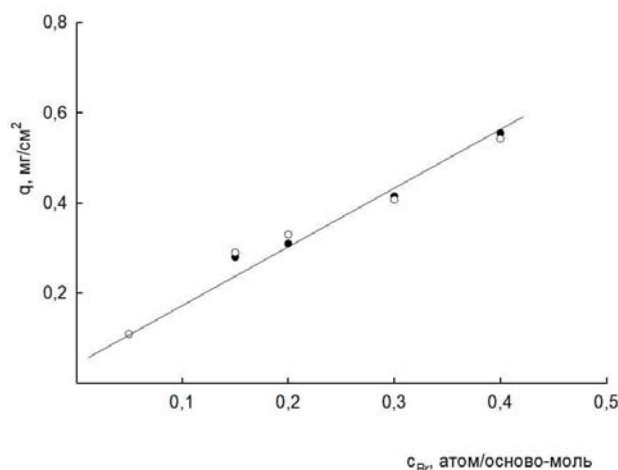


Рис. 3. Зависимость количества привитого ПММА q от содержания брома в ПДФ-Br (пустыми закрашенными кружками помечены параллельные опыты, каждая точка – отдельная пленка).

На основании результатов выполненной работы можно заключить, что бромированный ПДФ является полимерным фотоинициатором для широкого круга виниловых мономеров, применение которого в процессах привитой сополимеризации позволяет получать привитые ароматически-алифатические сополимеры различного химического строения с различным гидрофильно-гидрофобным отношением. Варьируя степень галогенирования, дозу облучения и продолжительность полимеризации, можно регулировать как частоту прививки, так и длину боковых ветвей в привитом сополимере.

**Результаты прививки виниловых мономеров на поверхности ПДФ-Br
(C_{Br} = 0.3 атом/осново-моль)**

№ п/п	Мономер	q, мг/см ²	Растворитель для гомополимера
1	Метилметакрилат	0.30	бензол
2	Бутилметакрилат	0.25	бензол
3	Гексилметакрилат	0.10	бензол
4	Метилакрилат	0.05	бензол
5	втор-Бутилакрилат	0.07	бензол
6	Децилакрилат	0.24	бензол
7	Цетилакрилат	0.30	бензол
8	Винилацетат	0.35	ацетон
9	Акрилонитрил	0.32	диметилсульфоксид
10	Стирол	0.17	бензол
11	Акриловая кислота	0.15	вода
12	N-винилпирролидон	1.37	вода
13	Этиленгликольдиметакрилат	4.00	гель
14	Триэтиленгликольдиметакрилат	1.85	гель
15	Глицидилметакрилат	0.58	гель

Литература

References

- Ulbricht M. Advanced functional polymer membranes // *Polymer*.– 2006.– V.47, №7.– Pp.2217-2262.
- He D., Susanto H., Ulbricht M. Photo-irradiation and stimulation of polymeric membranes. // *Progress in Polymer Science*.– 2009.– V.34, №1.– Pp.62-98.
- Minko S. Responsive Polymer Brushes // *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*.– 2006.– V.46, №4.– Pp.397-420.
- Steenackers M., Kuller A., Stoycheva S., Grunze M., Jordan R. Structured and Gradient Polymer Brushes from Biphenylthiol Self-Assembled Monolayers by Self-Initiated Photografting and Photopolymerization (SIPGP) // *Langmuir*.– 2009.– V.25, №4.– Pp.2225-2231.
- Dyer D.J. Photoinitiated synthesis of grafted polymers // *Advances in Polymer Science*.– 2006.– V.197.– Pp.47-65.
- Clochard M.-Cl., Begue J., Lafon A., Caldemaison D., Bittencourt C., Pireaux J.-J., Betz N. Tailoring bulk and surface grafting of poly(acrylic acid) in electron-irradiated PVDF // *Polymer*.– 2004.– V.45, №26.– Pp.8683-8694.
- Xu C., Huang W., Zhou Y., Yan D., Chen S., Huang H. Graft copolymerization of N-vinyl-2-pyrrolidone onto pre-irradiated poly(vinylidene fluoride) powder // *Radiation Physics and Chemistry*.– 2012.– V.81, №4.– Pp.426-431.
- Yamaguchi T., Nakao S., Kimura S. Plasma-graft filling polymerization: preparation of a new type of pervaporation membrane for organic liquid mixtures // *Macromolecules*.– 1991.– V.24, №20.– Pp.5522-5527.
- Якиманский А.В. Механизмы «живущей» полимеризации виниловых мономеров // *Высокомолекулярные соединения. Серия С*.– 2005.– Т.47, №7.– С.1241-1301.
- Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л. Проблемы регулирования реакционной способности макрорадикалов и управление ростом полимерной цепи // *Успехи химии*.– 2001.– Т.70, №5.– С.486-509.
- Dunn A.S., Stead B.D., Melville H.W. The synthesis of block copolymers of styrene and methyl methacrylate // *Trans. Faraday Soc.*– 1954.– V.50.– Pp.279-290.
- Ulbricht M. [Advanced functional polymer membranes]. *Polymer*, 2006, vol.47, no.7, pp.2217-2262.
- He D., Susanto H., Ulbricht M. [Photo-irradiation and stimulation of polymeric membranes]. *Progress in Polymer Science*, 2009, vol.34, no.1, pp.62-98.
- Minko S. [Responsive Polymer Brushes]. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 2006, vol.46, no.4, pp.397-420.
- Steenackers M., Kuller A., Stoycheva S., Grunze M., Jordan R. [Structured and Gradient Polymer Brushes from Biphenylthiol Self-Assembled Monolayers by Self-Initiated Photografting and Photopolymerization (SIPGP)]. *Langmuir*, 2009, vol.25, no.4, pp.2225-2231.
- Dyer D.J. [Photoinitiated synthesis of grafted polymers]. *Advances in Polymer Science*, 2006, vol.197, pp.47-65.
- Clochard M.-Cl., Begue J., Lafon A., Caldemaison D., Bittencourt C., Pireaux J.-J., Betz N. [Tailoring bulk and surface grafting of poly(acrylic acid) in electron-irradiated PVDF]. *Polymer*, 2004, vol.45, no.26, pp.8683-8694.
- Xu C., Huang W., Zhou Y., Yan D., Chen S., Huang H. [Graft copolymerization of N-vinyl-2-pyrrolidone onto pre-irradiated poly(vinylidene fluoride) powder]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2012, vol.81, no.4, pp.426-431.
- Yamaguchi T., Nakao S., Kimura S. [Plasma-graft filling polymerization: preparation of a new type of pervaporation membrane for organic liquid mixtures]. *Macromolecules*, 1991, vol.24, no.20, pp.5522-5527.
- Yakimansky A.V. *Mekhanizmy «zhivushchey» polimerizatsii vinilovykh monomerov* [Mechanisms of living polymerization of vinyl monomers]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya, Seriya S* [High-molecular compounds. Series C], 2005, vol.47, no.7, pp.1241-1301.
- Grishin D.F., Semyonicheva L.L. [Problems of control of the reactivity of macroradicals and the growth of polymer chains]. *Russ. Chem. Rev.*, 2001, vol.70, no.5, pp. 425-447.
- Dunn A.S., Stead B.D., Melville H.W. [The synthesis of block copolymers of styrene and methyl methacrylate]. *Trans. Faraday Soc.*, 1954, vol.50, pp.279-290.

12. Jones H. Graft copolymers of styrene and methacrylate. Part I. Synthesis // *Can. J. Chem.*– 1956.– V.34, №7.– Pp.948-956.
13. Sergeyev V.A., Shitikov V.K., Nedel'kin V.I., Korshak V.V. Synthesis and certain properties of soluble polyphenylene sulphides // *Polymer Science U.S.S.R.*– 1975.– V.17, №11.– C.2783-2789.
14. Shitikov A.V., Gileva N.G., Kraikin V.A., Zolotukhin M.G., Rafikov S.R., Salazkin S.N. Synthese und Eigenschaften halogensubstituierter aromatischer Polyetherketone // *Acta Polymerica.*– 1991.– V.42, №10.– Pp.522-525.
15. Zolotukhin M.G., Shitikov A. V., Sedova E.A., Kraikin V.A., Sultanova V.S., Salazkin S.N. Synthese, Aufbau und Eigenschaften von Poly(phthalidyliden-1,4-phenylen-oxy-1,4-phenylen) und seiner Nitro-, Halogen- und Cyan-Derivate // *Acta Polymerica.*– 1991.– V.42, №9.– Pp.419-423.
12. Jones H. [Graft copolymers of styrene and methacrylate. Part I. Synthesis]. *Can. J. Chem.*, 1956, vol.34, no.7, pp.948-956.
13. Sergeyev V.A., Shitikov V.K., Nedel'kin V.I., Korshak V.V. [Synthesis and certain properties of soluble polyphenylene sulphides]. *Polymer Science U.S.S.R.*, 1975, vol.17, no.11, pp.2783-2789.
14. Shitikov A.V., Gileva N.G., Kraikin V.A., Zolotuchin M.G., Rafikov S.R., Salazkin S.N. *Synthese und Eigenschaften halogensubstituierter aromatischer Polyetherketone* [Synthesis and Properties of Halogen-Substituted Aromatic Polyetherketones]. *Acta Polymerica*, 1991, vol.42, no.10. pp.522-525.
15. Zolotuchin M.G., Shitikov A. V., Sedova E.A., Kraikin V.A., Sultanova V.S., Salazkin S.N. *Synthese, Aufbau und Eigenschaften von Poly(phthalidyliden-1,4-phenylen-oxy-1,4-phenylen) und seiner Nitro-, Halogen- und Cyan-Derivate* [Synthesis, structure and properties of poly-(phthalidylidene-1,4-phenylene-oxy-1,4-phenylene) and its nitro, halogen and cyano derivatives]. *Acta Polymerica*, 1991, vol.42, no. 9, pp.419-423.

А. Р. Чанышева (к.х.н., доц.)¹, Н. В. Привалов (асп.)¹,
В. В. Зорин (чл. корр. АН РБ, д.х.н., проф., зав. каф.)^{1,2}

СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЕ БИОВОССТАНОВЛЕНИЕ ГЕПТАН-2-ОНА И ОКТАН-2-ОНА, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ КЛЕТКАМИ *PETROSELINUM CRISPUM*

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

² Академия наук Республики Башкортостан, отделение химических технологий и новых материалов
450008, г. Уфа, ул. Кирова, 15; e-mail: btmtf@mail.ru

A. R. Chanysheva¹, N. V. Privalov¹, V. V. Zorin^{1,2}

STEREOSELECTIVE BIOREDUCTION OF HEPTAN-2-ONE AND OCTAN-2-ONE CATALYZED BY *PETROSELINUM CRISPUM* CELLS

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

² Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan
15, Kirova Str. 450008, Ufa, Russia; e-mail: btmtf@mail.ru

Изучена возможность биотрансформации прохиральных гептан-2-она и октан-2-она в энантиомерно чистые (2*S*)-(+)-гептан-2-ол и (2*S*)-(+)-октан-2-ол с использованием клеток *P. crispum*. Найдены условия, позволяющие получать в течение 24 ч (2*S*)-(+)-гептан-2-ол с высокими выходами 99% и энантиомерным избытком 98% *ee*. Установлено, что трансформация октан-2-она в течение 72 ч приводит к образованию соответствующего спирта с выходом 67% (74% *ee*). Проведена оптимизация условий биовосстановления октан-2-она в присутствии различных экзогенных восстановителей: этанола (1–5 %), изопропанола (1–5 %) или глюкозы (эквимоларное количество). Максимальные выход (78%) и оптическая чистота (93% *ee*) (2*S*)-(+)-октан-2-ола достигается в присутствии 3% этанола в течение 48 ч. Восстановление октан-2-она в присутствии изопропанола (1–5 %) или эквимоларного количества глюкозы позволяет несколько повысить выход и/или оптическую чистоту (2*S*)-октан-2-ола по сравнению с биотрансформацией в отсутствие экзогенного восстановителя.

Ключевые слова: гептан-2-он; (2*S*)-гептан-2-ол; октан-2-он; (2*S*)-октан-2-ол; стереоселективное биовосстановление; энантиоселективный биокатализ.

Энантиомерно чистые вторичные алифатические (2*S*)-гептан-2-ол и (2*S*)-октан-2-ол являются ценными полупродуктами в синтезе лекарственных препаратов, обладающих противоастма-

The possibility of biotransformation of prochiral heptan-2-one and octan-2-one into enantiomerically pure (2*S*)-(+)-heptan-2-ol and (2*S*)-(+)-octan-2-ol using *P. crispum* cells was studied. We found conditions that allow obtaining (2*S*)-(+)-heptan-2-ol with a high yield of 99% and an enantiomeric excess of 98% *ee* within 24 hours. It was found that transformation of octan-2-one within 72 hours leads to the formation of the corresponding alcohol with a yield of 67% (74% *ee*). Optimization of the conditions for bioreduction of octan-2-one in the presence of various exogenous reducing agents: ethanol (1–5 %), isopropanol (1–5 %) or glucose (equimolar amount) was carried out. The maximum yield and optical purity of (2*S*)-(+)-octan-2-ol is achieved in the presence of 3% ethanol 78% (93% *ee*) for 48 h. Reduction of octan-2-one in the presence of isopropanol (1–5 %) or an equimolar amount of glucose allows to slightly increase the yield and/or optical purity of (2*S*)-octan-2-ol in comparison with biotransformation in the absence of an exogenous reducing agent.

Key words: enantioselective biocatalysis; heptan-2-one; octan-2-one; (2*S*)-heptan-2-ol; (2*S*)-octan-2-ol; stereoselective bioreduction.

тическим, противомикробным, противоопухолевым и противоаллергенным действием, а также широко используются в агропромышленности и в производстве парфюмерной продукции^{1,2}.

Дата поступления 14.09.24

Ранее нами была показана возможность биотрансформации гептан-2-она и октан-2-она в энантиомерно чистые (2*S*)-(+)-гептан-2-ол и (2*S*)-(+)-октан-2-ол с использованием клеток *D. carota* и найдены условия, позволяющие получать (2*S*)-(+)-гептан-2-ол с выходом 91% (98% *ee*) и (2*S*)-(+)-октан-2-ол с выходом 95% (97% *ee*) (схема 1) ³.

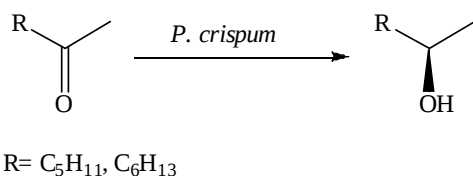


Схема 1

В данном исследовании нами была изучена возможность стереонаправленного синтеза (2*S*)-(+)-гептан-2-ола и (2*S*)-(+)-октан-2-ола путем энантиоселективного биовосстановления прохиральных гептан-2-она и октан-2-она с участием клеток петрушки кудрявой *P. crispum* в условиях, аналогичных описанным ранее в ходе биокаталитического восстановления соответствующих кетонов ³.

Установлено, что биовосстановление исходного гептан-2-она, катализируемое клетками *P. crispum* в воде при комнатной температуре, уже в течение 24 ч приводит к образованию (2*S*)-(+)-гептан-2-ола с выходом 99% и энантиомерным избытком 99% *ee*. Сопоставление результатов с данными, полученными при проведении трансформации, катализируемой клетками *D. carota*, показывает, что биокатализатор на основе клеток *P. crispum* является более эффективным и позволяет получить (2*S*)-(+)-гептан-2-ол с высокими выходом и энантиомерным избытком.

Известно ⁴, что на глубоких степенях конверсии биовосстановления возможно протекание стереоинверсии, приводящей к *R*-энантиомерам вторичных спиртов. Большинство реакций биовосстановления несимметричных кетонов протекает с образованием вторичных спиртов *S*-конфигурации ^{5–10}. В литературе имеется лишь несколько примеров трансформаций, приводящих к *R*-энантиомерам вторичных спиртов, являющихся ценными прекурсорами в синтезе низкомолекулярных биорегуляторов ^{11, 12}.

В связи с этим нами была исследована возможность биовосстановления гептан-2-она на глубоких степенях конверсии.

Установлено, что при дальнейшей биотрансформации (144 ч) выход (2*S*)-(+)-гептан-2-ола снижается и составляет 58% (72% *ee*), при этом возрастает концентрация исходного кетона (табл.

1), однако образования спирта *R*-конфигурации не наблюдается.

Таблица 1
Зависимость выхода и оптической чистоты (2*S*)-(+)-гептан-2-ола от продолжительности биовосстановления гептан-2-она с участием биокатализатора *P. crispum*

Время, ч			
24	48	72	144
Выход, %/ <i>ee</i> , %			
99/99	99/99	87/86	58/72

T = 20–25 °C, растворитель – вода, концентрация субстрата 1.4 г/л

В отличие от гептан-2-она, восстановление октан-2-она, катализируемое клетками *P. crispum*, в течение 24 ч дает (2*S*)-(+)-октан-2-ол с удовлетворительным выходом 24% (45% *ee*), дальнейшая трансформация в течение 72 ч приводит к увеличению выхода и энантиомерного избытка соответствующего спирта до 67% (74% *ee*), а трансформация в течение 144 ч приводит к увеличению выхода (2*S*)-(+)-октан-2-ола до 96%, однако при этом наблюдается снижение оптической чистоты спирта до 30% *ee* (табл. 2).

Таблица 2
Зависимость выхода и оптической чистоты (2*S*)-(+)-октан-2-ола от продолжительности биовосстановления октан-2-она с участием биокатализатора *P. crispum* в присутствии этанола

Конц-я этанола, %	Время, ч			
	24	48	72	144
	Выход, %/ <i>ee</i> , %			
0	24/45	33/53	67/74	96/30
1	25/99	33/97	78/97	45/99
2	21/98	73/97	56/99	48/99
3	35/91	78/93	62/94	51/98
4	52/99	68/93	32/97	29/90
5	22/99	68/99	43/98	28/99

T = 20–25 °C, растворитель – вода, концентрация субстрата 1.4 г/л

С целью разработки более эффективного метода получения (2*S*)-(+)-октан-2-ола с участием биокатализатора *P. crispum* нами была исследована трансформация октан-2-она в присутствии экзогенных восстановителей (изопропанола, этанола или глюкозы), которые могут эффективно влиять на энантиоселективность восстановления исходных кетонов.

Было обнаружено, что в случае использования 1–4% этанола в качестве экзогенного восстановителя в течение 48 ч образуется (2*S*)-(+)-октан-

2-ол с выходом 33–78 % (93–99 % *ee*). Максимальный выход и оптическая чистота (*S*)-(+)-октан-2-ола – 78% (93% *ee*) – достигается в присутствии 3% этанола в течение 48 ч (табл. 2). При дальнейшей биотрансформации (144 ч) в присутствии 1–4 % этанола выход (*S*)-(+)-октан-2-ола снижается и составляет 28–51 % (90–99 % *ee*), при этом возрастает концентрация исходного кетона (табл. 3), что, по-видимому, связано с тем, что в условиях снижения NADH (NADPH) и накопления NAD⁺ (NADP⁺) и ацетальдегида (продукта окисления экзогенного восстановителя – этанола) в ходе реакции ферменты, катализирующие реакции восстановления, работают как дегидрогеназы, окисляющие вторичные спирты в карбонилсодержащие соединения.

Восстановление октан-2-она в присутствии изопропанола (1–5 %) или эквимольного количества глюкозы позволяет в некоторых случаях несколько повысить выход и/или оптическую чистоту (2*S*)-октан-2-ола по сравнению с биотрансформацией в отсутствие экзогенного восстановителя (табл. 3, 4).

Таблица 3
Зависимость выхода и оптической чистоты (*S*)-(+)-октан-2-ола от продолжительности биовосстановления октан-2-она с помощью биокатализатора *P. crispum* в присутствии изопропанола

Конц-я изопропанола, %	Время, ч			
	24	48	72	144
	Выход, %/ <i>ee</i> , %			
0	24/45	33/53	67/74	96/30
1	32/98	44/97	77/38	90/23
2	35/96	63/97	73/47	92/24
3	38/97	89/40	93/35	94/41
4	36/95	73/42	93/38	95/27
5	34/98	90/33	93/35	96/31

T = 20–25 °C, растворитель – вода, концентрация субстрата 1.4 г/л

Таблица 4
Зависимость выхода и оптической чистоты (*S*)-(+)-октан-2-ола от продолжительности биовосстановления октан-2-она клетками *P. crispum* в присутствии глюкозы

Время, ч	24	48	72	144
	Выход, %/ <i>ee</i> , %			
Без добавления глюкозы	24/45	33/53	67/74	96/30
С глюкозой	92/27	96/29	98/41	99/46

T = 20–25 °C, растворитель – вода, концентрация субстрата 1.4 г/л

За ходом протекания реакций следили хроматографически, используя заведомо синтезированные образцы рацемических (*R*, *S*)-гептан- и октан-2-ола с применением энантиоселективной колонки AstecChiraldexb-PM (30 м × 0.25 мм × 0.12 мкм).

Строение (*S*)-(+)-гептан-2-ола и (*S*)-(+)-октан-2-ола подтверждали с помощью методов ЯМР ¹H и ¹³C-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии и поляриметрии.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C записаны на спектрометре Bruker AM-300 и AMX-300 (рабочая частота для записи ЯМР ¹H – 300 МГц, для ЯМР ¹³C – 75 МГц), в качестве внутреннего стандарта использовали для ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C – ТМС. Спектры ЯМР ¹³C записаны в режиме полного подавления по протонам, в режиме JMOD.

Масс-спектральный анализ проводили на хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010S Shimadzu (электронная ионизация при 70 эВ, диапазон детектируемых масс 33-500 Да) с использованием капиллярной колонки HP-1MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), температура испарителя 280 °C, температура ионизационной камеры 200 °C. Анализ проводили в режиме программирования температуры от 100 до 280 °C со скоростью 20 °C/мин, газ-носитель – гелий (объем потока – 1.1 мл/мин).

Поляриметрический анализ осуществляли на автоматическом поляриметре «Optical Activity Limited» модели AA-55 с галогеновой лампой (стандартная длина волны 589 нм) в хлороформе.

Хроматографический анализ проводили на аппаратно-программном комплексе на базе газового хроматографа «Хроматэк-кристалл-5000.2» с пламенно-ионизационным детектором. Использовали энантиоселективную колонку Astec Chiraldex b-PM (30 м × 0.25 мм × 0.12 мкм).

Получение (2S)-(+)-гептан-2-ола и (2S)-(+)-октан-2-ола.

Кетон (0.1 г) и биокатализатор на основе клеток *P. crispum* (15 г) вносили в колбу с 70 мл воды. Реакционную смесь помещали в орбитальный шейкер (150 об./мин) и перемешивали при комнатной температуре. По достижении необходимой конверсии суспензию отбирали из реакционной среды, фильтровали, биомассу промывали три раза водой. Фильтраты экстрагировали этилацетатом (3 × 5 мл). Объединенные вытяжки сушили над безводным MgSO₄. Степень конверсии субстрата определяли методом газожидкостной хроматографии. Спектральные характеристики (2*S*)-(+)-гептан-2-ола и (2*S*)-(+)-октан-2-ола совпадают с литературными данными³.

Литература

1. Liese A., Zelinski T., Kula M.-R., Kierkels H., Karutz M., Kragl U., Wandrey C. A novel reactor concept for the enzymatic reduction of poorly soluble ketones // *J. Mol. Catal. B: Enzym.* – 1998. – №4. – Pp.91-99.
2. Ching T. Hou. Handbook of Industrial Biocatalysis. – CRC Press: Boca Raton, 2005. – 283 p.
3. Chanysheva A.R., Zorin V.V. Enantioselective bioreduction of heptan-2-one and octan-2-one catalyzed by *Daucus carota* cells // *Indian Journal of Chemistry.* – 2020. – V.59B. – Pp.1381-1383.
4. Зорин В.В., Петухова Н.И., Шахмаев Р.Н., Василюва Л.Я., Чанышева А.Р., Зорин А.В., Сунагатуллина А.Ш., Халимова Л.Х. Основы исследований в области стерео- и регионаправленного биокатализа и органического синтеза биологически активных веществ. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2018. – 286 с.
5. Hamada H., Nakamura N., Kawabe S., Funamoto T. Enantioselectivity in the reduction of α -dicarvelone by cell suspension cultures of *Nicotiana tabacum* // *Phytochemistry.* – 1988. – V.27. – Pp.3807-3808.
6. Ishihara K., Hamada H., Hirata T., Nakajima N. Biotransformation using plant cultured cells // *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic.* – 2003. – V.23. – Pp.145-170.
7. Chanysheva A.R., Sufiyarova A.L., Privalov N.V., Zorin V.V. Enantioselective synthesis of (S)-(-)-1-(4-fluorophenyl)ethanol // *ChemChemTech.* – 2022. – T.65, №8. – С.111-116.
8. Чанышева А. Р., Шейко Е. А., Юсупова Ю.К., Зорин В. В. Стереоселективное биовосстановление *p*-метоксиацетофенона в (S)-1-(4-метоксифенил)этанол // *Баш. хим. ж.* – 2019. – Т.26, №2. – С.44-47.
9. Chanysheva A.R., Privalov N.V., Zorin V.V. Enantioselective Biocatalytic Reduction of Hexan-2-one, catalyzed by *Petroselinum crispum* Cells // *Russian Journal of General Chemistry.* – 2020. – V.90. – Pp.2542-2545.
10. Чанышева А.Р., Шейко Е.А., Зорин В.В. Асимметрическое биовосстановление 4-хлорацетофенона, катализируемое клетками *Daucus carota*, в воде и органических растворителях // *Экологическая химия.* – 2021. – Т.30, №6. – С.301-305.
11. Чанышева А.Р., Привалов Н.В., Зорин В.В. Поиск перспективных биокатализаторов для энантиоселективного восстановления прохиральных карбонильных соединений // *Экологическая химия.* – 2023. – Т.32, №5. – С.280-284.
12. Чанышева А.Р., Привалов Н.В., Зорин В.В. Стереонаправленный синтез (R)-(+)-1-(4-нитрофенил)этанола // *Баш. хим. ж.* – 2024. – Т.31, №2. – С.15-17.

References

1. Liese A., Zelinski T., Kula M.-R., Kierkels H., Karutz M., Kragl U., Wandrey C. [A novel reactor concept for the enzymatic reduction of poorly soluble ketones]. *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 1998, no.4, pp.91-99.
2. Ching T. Hou. [Handbook of Industrial Biocatalysis]. CRC Press, Boca Raton, 2005, 283 p.
3. Chanysheva A.R., Zorin V.V. [Enantioselective bioreduction of heptan-2-one and octan-2-one catalyzed by *Daucus carota* cells]. *Indian Journal of Chemistry*, 2020, vol.59B, pp.1381-1383.
4. Zorin V.V., Petukhova N.I., Shakhmaev R.N., Vasilova L.Ya., Chanysheva A.R., Zorin A.V., Sunagatullina A.Sh., Khalimova L.Kh. *Osnovy issledovaniy v oblasti stereo- i regionapravlennoy biokataliza i organicheskogo sinteza biologicheskii aktivnykh veshchestv* [Fundamentals of research in the field of stereo- and region-directed biocatalysis and organic synthesis of biologically active substances]. Ufa, USPTU Publ., 2018, 286 p.
5. Hamada H., Nakamura N., Kawabe S., Funamoto T. [Enantioselectivity in the reduction of α -dicarvelone by cell suspension cultures of *Nicotiana tabacum*]. *Phytochemistry*, 1988, vol.27, pp.3807-3808.
6. Ishihara K., Hamada H., Hirata T., Nakajima N. [Biotransformation using plant cultured cells]. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2003, vol.23, pp.145-170.
7. 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.
8. Chanysheva A. R.; Sheiko E. A.; Yusupova Y. K.; Zorin V. V. *Stereoselektivnoye biovosstanovleniye p-metoksi atsetofenona v (S)-1-(4-metoksifenil)etanol* [Stereo-selective bioreduction of *p*-methoxyacetophenone into (S)-1-(4-methoxyphenyl)ethanol]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2019, vol.26, no.2, pp.44-47.
9. Chanysheva A.R., Privalov N.V., Zorin V.V. [Enantioselective Biocatalytic Reduction of Hexan-2-one, Catalyzed by *Petroselinum crispum* Cells]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2020, vol. 90, pp. 2542-2545.
10. Chanysheva A.R., Sheiko E.A., Zorin, V.V. [Asymmetric bioreduction of 4-chloroacetophenone catalyzed by *Daucus carota* cells in water and organic solvents]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2021, vol. 91, no 13, pp. 2953-2956.
11. Chanysheva A.R., Privalov N.V., Zorin V.V. [Screening of promising biocatalysts for enantioselective reduction of prochiral carbonyl compounds]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2023, vol.93, no.13, pp.3460-3463.
12. Chanysheva A.R., Privalov N.V., Zorin V.V. *Stereonapravlennyi sintez (R)-(+)-1-(4-nitrofenil)etanol* [Stereo-directed synthesis of (R)-(+)-1-(4-nitrophenyl)ethanol]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2024, vol.31, no.2, pp.15-17.

В. Р. Ахметова (д.х.н., проф., зав.лаб.), Е. Б. Рахимова (к.х.н., с.н.с.)

ЦИКЛОТИОМЕТИЛИРОВАНИЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА С ПОМОЩЬЮ ФОРМАЛЬДЕГИДА И СЕРОВОДОРОДА

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

V. R. Akhmetova, E. B. Rakhimova

CYCLOTHIOMETHYLATION OF POLYACRYLAMIDE WITH FORMALDEHYDE AND HYDROGEN SULFIDE

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

Реакцией мультикомпонентной циклоконденсации полиакриламида с формальдегидом и сероводородом разработан способ получения модифицированного полиакриламида, содержащего в полимерной цепи один либо два типа гетероциклических фрагментов – дитиазинановый и дитиadiaзациклододекандионовый. Отнесение сигналов в спектрах полученных продуктов проведено на основании гомо-(COSY) и гетероядерных (HSQC, HMBC) экспериментов ЯМР.

Ключевые слова: полиакриламид; сероводород; формальдегид; циклотииометилирование; N,S-гетероциклы.

A method for producing of modified polyacrylamide containing one or two types of heterocyclic fragments in the polymer chain – dithiazinane and dithiadiazacyclododecanedione has been developed by the reaction of multicomponent cyclocondensation of polyacrylamide with formaldehyde and hydrogen sulfide. The assignment of the signals in the spectra of the obtained products was carried out based on two-dimensional homo-(COSY) and heteronuclear (HSQC, HMBC) NMR experiments.

Key words: cyclothiomethylation; formaldehyde; hydrogen sulfide; N,S-heterocycles; polyacrylamide.

Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН по теме «Мультикомпонентные каталитические реакции в синтезе циклических и ациклических гетероатомных соединений» (FMRS-2022-0079).

The work was carried out in accordance with the research plans of the Institute of Petrochemistry and Catalysis of the UfRC RAS on the topic «Multicomponent catalytic reactions in the synthesis of cyclic and acyclic heteroatomic compounds» (FMRS-2022-0079).

Уникальные свойства водорастворимых аминосодержащих полимеров способствуют широкому внедрению препаратов и материалов на их основе в промышленность, медицинскую практику и сельское хозяйство. Весомым преимуществом аминосодержащих полимеров как реагентов является их полная безвредность для окружающей среды. Полиакриламид находит применение ¹ как хороший и недорогой коагулянт и флокулянт для очистки питьевой воды и технологических сточных вод. Его адсорбционные свойства ^{2,3} используются для выведения из природного кругооборота рассеянных тяжелых металлов и радионукли-

дов при очистке почвы. Полиакриламид используется в нефтяной промышленности для заводнения пластов и как регулятор водоотдачи в буровых растворах при нефтедобыче. Полиакриламидный гель ⁴ также применяют в травматологии и косметологии.

Водорастворимый полиакриламид является удобной матрицей для модификации свободных NH₂-групп в условиях реакции циклотииометилирования под действием двухкомпонентной системы CH₂O–H₂S ⁵.

В настоящей работе изучено взаимодействие полиакриламида с формальдегидом и сероводородом с целью создания новых полимерных матери-

Дата поступления 05.07.24

алов, содержащих в макроцепи тиазагетероциклические системы, перспективных в качестве сорбентов ионов металлов, а также фунгицидов для защиты сельскохозяйственных растений.

Материалы и методы исследования

Одномерные спектры ЯМР ^1H и ^{13}C , а также двумерные гомо-(COSY) и гетероядерные (HSQC, HMBC) спектры регистрировали на спектрометре Bruker Avance 400 (400.13 МГц для ядер ^1H , 100.62 МГц для ядер ^{13}C) в $\text{DMSO}-d_6$ по стандартным методикам фирмы Bruker, внутренний стандарт ТМС. ИК-спектры зарегистрированы на ИК Фурье спектрометре Vertex 70 V фирмы Bruker в суспензии в вазелиновом масле.

Водорастворимый полиакриламид **1** был получен путем щелочного гидролиза полиакрилонитрильного (ПАН) волокна.

Методика циклотиметилирования водного раствора полиакриламида с помощью формальдегида и сероводорода. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и барботером, загружали 0.015 моль 37%-ного формалина. В течение 30 мин при комнатной температуре барботировали сероводород (получен из расчетного количества Na_2S и HCl) с образованием смеси $\text{CH}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$ в соотношении 3:2. Затем к реакционной массе прибавляли по каплям 0.005 моль полиакриламида **1** (0.35 г), растворенного в 40 мл воды. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Модифицированный полиакриламид осаждали 70%-ным этанолом в соотношении по объему 1:3, добавляя по каплям концентрированный раствор NaCl . Осажденный полимер центрифугировали и трехкратно промывали 70%-ным спиртом. Полученный осадок сушили на воздухе в течение 48 ч. Сухой продукт растирали, промывали хлороформом, фильтровали и сушили. В результате получили 0.7 г серосодержащего производного полиакриламида **2**.

Модифицированный S-содержащий полиакриламид 2. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 720, 920, 1050, 1460, 1620, 1647, 2900, 3400. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, м.д., δ): 0.82 уш.с (CH_2), 1.22 уш.с (CH), 3.77 уш.с (SCH_2S), 4.15 уш.с (SCH_2S), 4.19 уш.с (SCH_2N), 4.54 уш.с (SCH_2N), 5.85 уш.с (NH). Спектр ЯМР ^{13}C , м.д., δ : 32.5 (SCH_2S), 33.5 (SCH_2S), 36.3 (CH_2), 43.5 (CH), 52.0 (SCH_2N), 56.5 (SCH_2N), 178.2 (CO).

Методика циклотиметилирования водного раствора полиакриламида с помощью формальдегида и сероводорода в присутствии BuONa . В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и барботером, загружали 0.015 моль 37%-ного формалина. В течение 30 мин при комнатной температуре барбо-

тировали сероводород (получен из расчетного количества Na_2S и HCl), с образованием смеси $\text{CH}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$ в соотношении 3:2. Затем к реакционной массе прибавляли по каплям 0.005 моль полиакриламида (**1**) (0.35 г), растворенного в 20 мл воды с добавлением 0.01 моль BuONa в 10 мл $n\text{-BuOH}$. Смесь перемешивали при 40 °С в течение 24 ч. Реакционную массу нейтрализовали разбавленным раствором HCl до $\text{pH}=7$. Модифицированный полиакриламид осаждали 70%-ным этанолом в соотношении по объему 1:3, добавляя по каплям концентрированный раствор NaCl . Осажденный полимер центрифугировали и трехкратно промывали 70%-ным спиртом. Полученный осадок сушили на воздухе в течение 48 ч. Сухой продукт растирали в ступке, промывали хлороформом, фильтровали и сушили. В результате получили 0.6 г серосодержащего производного полиакриламида **3**.

Модифицированный S-содержащий полиакриламид 3. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 750, 930, 1060, 1460, 1620, 1645, 2900, 3400. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, м.д., δ): 0.82 уш.с (CH_2), 1.22 уш.с (CH), 3.77 уш.с (SCH_2S), 4.19 уш.с (SCH_2N), 5.80 уш.с (NH). Спектр ЯМР ^{13}C , м.д., δ : 32.5 (SCH_2S), 36.3 (CH_2), 43.5 (CH), 52.0 (SCH_2N), 178.3 (CO).

Результаты и их обсуждение

Известно ⁶, что аминотиметилирование водного раствора полиакриламида формальдегидом и диметиламином приводит к образованию N-[(диметиламино)метил]полиакриламида как основания Манниха. Позже ⁷ было изучено тиометилирование акриламида, приводящее к разным типам N,S-содержащих гетеро(макро)циклов. Нас интересовала возможность модификации первичных аминогрупп полиакриламида в условиях трехкомпонентной конденсации с формальдегидом и сероводородом.

Циклотиметилирование полиакриламида **1** с формальдегидом и сероводородом (схема 1) в мольном соотношении 1:3:2 в водной среде при 20 °С привело к получению модифицированного полимера **2**, содержащего в своей каркасной структуре два типа гетероциклических фрагментов, а именно, дитиазинановый и дитиадиазациклодекандионовый.

В ИК-спектре модифицированного полимера **2** присутствует характерная полоса при 720 см^{-1} , отвечающая валентным колебаниям C-S связи. Предложенные типы гетероциклических фрагментов хорошо согласуются с данными спектров гетероядерной корреляции ЯМР. Так, согласно спектру HSQC, углеродный атом при 56.5 м.д., расположенный между атомами азота и серы, имеет кросс-

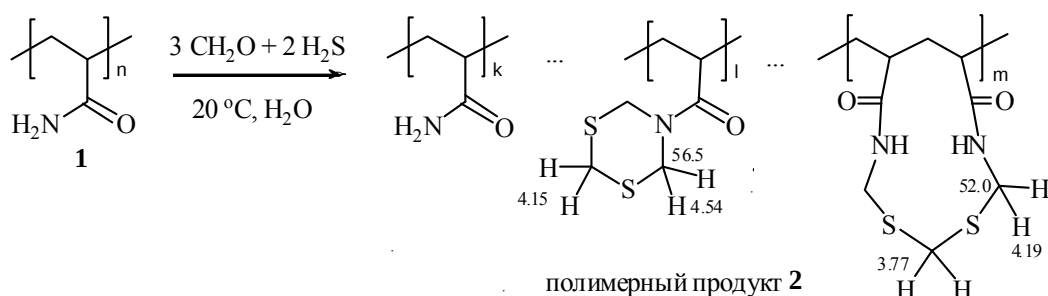


Схема 1

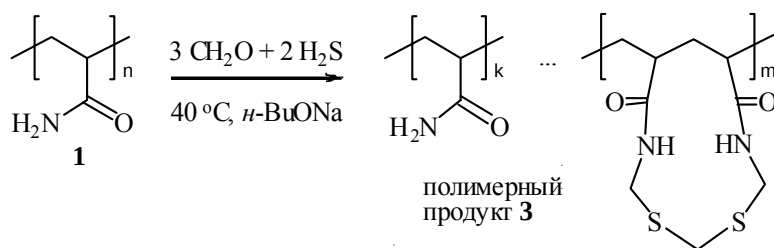


Схема 2

пик с протонами, которые резонируют в области 4.54 м.д. В НМВС спектре углеродный атом при 56.5 м.д. имеет дальнейшее взаимодействие с протонами при 4.15 м.д., относящимися к метиленовой группе, расположенной между двумя атомами серы. Данная С–Н корреляция соответствует дитиазинановому циклу. В HSQC спектре для углеродного атома при 52.0 м.д., расположенного между атомами азота и серы, присутствует кросс-пик с протонами, резонирующими в области 4.19 м.д. В НМВС спектре для данного углеродного атома наблюдается взаимодействие с метиленовыми протонами при 3.77 м.д., расположенными между двумя атомами серы. Указанная С–Н корреляция отвечает дитиадизаациклододекандиону. Образование разных типов гетероциклических фрагментов на одном полимерном каркасе можно объяснить структурой исходного материала. Поскольку полимер является атактическим, в случае *цис*-расположения аминогрупп образуется дитиадизаацикланы, а в случае *транс*-расположения – дитиазинаны. Следует отметить, что конверсия исходного полиакриламида в условиях данной реакции невысока (~30%). Соотношение дитиазинановых и дитиадизаациклододекандионовых фрагментов составляет ~1 : 1, о чем судили по интенсивности сигналов атома водорода метиленовых групп в макроцепи при δ 0.82 м.д. и в циклах между атомами серы при δ 4.15 и δ 3.77 м.д. Наряду с целевым

продуктом **2** вследствие межмолекулярной конденсации формальдегида и сероводорода происходит образование О,S-содержащего низкомолекулярного побочного продукта, который удаляется при растворении и перемешивании в хлороформе.

Циклотиометилирование полиакриламида **1** формальдегидом и сероводородом в мольном соотношении исходных реагентов 1:3:2 при 40 °С в среде промотера *n*-BuONa (схема 2) проходит с 50%-ной конверсией и приводит к полимерному продукту **3**, структура которого согласуется с данными спектров гетероядерной корреляции ЯМР. Вероятно, действие бутилата натрия заключается в упорядочивании первичных аминогрупп в исходном полиакриламиде, приводя к селективному образованию одного типа гетероциклического фрагмента на полимерном каркасе.

Таким образом, циклотиометилирование полиакриламида под действием двухкомпонентной системы $\text{CH}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$ позволяет получить модифицированный полимер, содержащий в макроцепи гетероциклические фрагменты. Промотирование мультикомпонентной реакции с помощью *n*-BuONa способствует повышению ее селективности с образованием циклотиометилированного полиакриламида **3** с ~50%-ным содержанием в макроцепи дитиадизаациклододекандионовых циклов.

Литература

1. Herth G., Schornick G., Buchholz F.L. Polyacrylamides and Poly(Acrylic Acids) / In book: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.– 2015.– Pp.1-16.
2. Patent DE2903267A1. Method for the production of acrylic polymers with high water source capability and the use thereof / Buchberger G., Holst A., Perplies E. // 1980.
3. Patent US4442173A. Novel water-absorbing acrylic fibers / Takegami S., Ban K., Wakitani M. // 1984.
4. Загородний Н.В., Зар В.В. Эффективность и безопасность лечения остеоартроза коленного сустава Нолтрексом – полимером с перекрестными связями. // Эффективная фармакотерапия.– 2011.– №1.– С.58-65.
5. Ахметова В.Р., Рахимова Е.Б. Однореакторное циклотиметилирование аминов – эффективный метод синтеза пяти-, шести-, семи- и восьмичленных насыщенных S,N-гетероциклов (обзор) // ЖОрХ.– 2014.– Т.50, №12.– С.1727-1749.
6. McDonald C.J., Beaver R.H. Reaction of polyacrylamide with secondary amines and formaldehyde // *Macromolecules*.– 1979.– V.12, №2.– Pp.203-208.
7. Ахметова В.Р., Хайруллина Р.Р., Надыргулова Г.Р., Кунакова Р.В., Джемилев У.М. Конденсация акриламида с формальдегидом и сероводородом // ЖОрХ.– 2008.– Т.44, №2.– С.200-206.

References

1. Herth G., Schornick G., Buchholz F.L. [Polyacrylamides and Poly(Acrylic Acids)]. In book: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2015, pp.1-16.
2. Buchberger G., Holst A., Perplies E. [Method for the production of acrylic polymers with high water source capability and the use thereof]. Patent DE no. 2903267A1, 1980.
3. Takegami S., Ban K., Wakitani M. [Novel water-absorbing acrylic fibers]. Patent USA no.4442173A, 1984.
4. Zagorodny N.V., Zar V.V. *Effektivnost' i bezopasnost' lecheniya osteoartroza kolennogo sustava Noltreksom – polimerom s perekrestnymi svyaziyami* [Efficacy and safety of treatment of osteoarthritis of the knee joint with Noltrex cross-linked polymer]. *Effektivnaya farmakoterapiya* [Effective pharmacotherapy], 2011, no.1, pp.58-65.
5. Akhmetova V.R., Rakhimova E.B. [One-pot cyclothiomethylation of amines as efficient method of synthesis of saturated five-, six-, seven-, and eight-membered S,N-heterocycles (review)]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2014, vol.50, no.12, pp.1711-1731.
6. McDonald C.J., Beaver R.H. [Reaction of polyacrylamide with secondary amines and formaldehyde]. *Macromolecules*, 1979, vol.12, no.2, pp.203-208.
7. Akhmetova V.R., Khayrullina R.R., Nadyrgulova G.R., Kunakova R.V., Dzhemilev U.M. [Multicomponent heterocyclization of carboxamides with H₂S and CH₂O]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2008, vol.44, no.2, pp.190-196.

А. А. Лубянов (к.б.н., доц.)¹, О. И. Яхин (к.б.н., с.н.с.)², Н. С. Ахмадиев (к.х.н., с.н.с.)³,
Р. А. Зайнуллин (д.х.н., проф.)¹, А. И. Валишина (студ.)¹, Р. Ф. Заманова (студ.)¹

ОЦЕНКА ТОКСИЧНОСТИ АМИНОМЕТИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,4-ТРИАЗОЛА И 2-НАФТОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕСТ-ОБЪЕКТА *CHLORELLA VULGARIS*

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра специальной химической технологии

450022, г. Уфа, ул. Акназарова 24 к1; e-mail: alubyanov2007@mail.ru

² Институт биохимии и генетики Уфимского федерального исследовательского центра РАН,
лаборатория молекулярных механизмов устойчивости растений к стрессам

450054, г. Уфа, пр. Октября, 71; e-mail: yakhin@anrb.ru

³ Институт нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра РАН,
лаборатория молекулярного дизайна и биологического скрининга веществ-кандидатов для фарминдустрии
450075, г. Уфа, пр. Октября, 141; e-mail: nail-ahmadiev@mail.ru

A. A. Lubyaynov¹, O. I. Yakhin², N. S. Akhmadiev³, R. A. Zainullin¹, A. I. Valishina¹, R. F. Zamanova¹

TOXICITY ASSESSMENT OF AMINOMETHYLATED DERIVATIVES OF 1,2,4-TRIAZOLE AND 2-NAPHTHOL TO *CHLORELLA VULGARIS* AS TEST OBJECT

¹ Ufa State Petroleum Technological University

24 b1, Aknazarova Str., 450022, Ufa, Russia; e-mail: alubyanov2007@mail.ru

² Institute of Biochemistry and Genetics of the Ufa Federal Research Center of the RAS
71, Prospekt Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia; e-mail: yakhin@anrb.ru

³ Institute of Petrochemistry and Catalysis of the Ufa Federal Research Center of the RAS
141, Prospekt Oktyabrya Str., 450075, Ufa, Russia; e-mail: nail-ahmadiev@mail.ru

Проведена оценка токсичности азотсодержащих соединений 1Н-1,2,4-триазола, синтезированных моноаминометилированных производных 1-[(диметиламино)метил]нафталин-2-ола и N,N-диметил-1-(1Н-1,2,4-триазол-1-ил)метанамина для тест-объекта *Chlorella vulgaris*. В концентрации 5 мг(мл)/100 мл 1Н-1,2,4-триазол и N,N-диметил-1-(1Н-1,2,4-триазол-1-ил)метанамин ингибировали рост хлореллы, 1-[(диметиламино)метил]нафталин-2-ол оказывал острое токсическое действие, проявляя сверхвысокую токсичность. Выявлена тенденция меньшего токсического действия 1Н-1,2,4-триазола по сравнению с N,N-диметил-1-(1Н-1,2,4-триазол-1-ил)метанамин и 1-[(диметиламино)метил]нафталин-2-олом. Результаты прогнозирования биологической активности и оценки токсичности синтезируемых соединений могут быть использованы в сочетании со скрининговыми исследованиями для поиска базовых структур с целью разработки на их основе новых фунгицидов.

The toxicity of nitrogen-containing compounds 1H-1,2,4-triazole, synthesized monoaminomethylated derivatives of 1-[(dimethylamino)methyl]naphthalen-2-ol and N,N-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)methanamine was assessed for the test object *Chlorella vulgaris*. At a concentration of 5 mg(ml)/100 ml, 1H-1,2,4-triazole and N,N-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)methanamine inhibited the growth of *Chlorella*, 1-[(dimethylamino)methyl]naphthalen-2-ol had an acute toxic effect, demonstrating ultra-high toxicity. A tendency was revealed for 1H-1,2,4-triazole to have a lower toxic effect compared to N,N-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)methanamine and 1-[(dimethylamino)methyl]naphthalen-2-ol. The results of predicting the biological activity and assessing the toxicity of the synthesized compounds can be used in combination with screening studies to search for basic structures in order to develop new fungicides on their basis.

Дата поступления 25.09.24

Ключевые слова: биотестирование; 1-[(диметиламино)метил]нафталин-2-ол; 1H-1,2,4-триазол; N,N-диметил-1-(1H-1,2,4-триазол-1-ил)метанамин; токсичность; *Chlorella vulgaris*.

Работа выполнена в рамках стратегического проекта УГНТУ СAE «Новая среда жизни» по программе Минобрнауки «Приоритет 2030», в соответствии с планом научно-исследовательских работ по теме FMRS-2022-0074, а также частично – по теме № 122041400162-3.

Поиск высокоэффективных малотоксичных соединений и разработка на их основе препаратов, предназначенных для борьбы с болезнями, составляют задачу исследований многих научных лабораторий в мире. При рассмотрении синтетических препаратов приоритетными являются фунгициды системного действия с известным механизмом и длительным защитным действием, а также безопасные для окружающей среды и эффективные в низких дозах¹. Предметом особого интереса может являться синтез новых молекул с выраженной антифунгальной активностью, имеющих в своем составе 1,2,4-триазольное ядро. 1H-1,2,4-Триазолы широко используются в качестве базовых реагентов для синтеза триазольных фунгицидов, проявляющих высокую противогрибковую активность за счет нарушения биосинтеза эргостерола у грибов². В то же время отмечается, что широкое применение триазольных фунгицидов может вызывать серьезные экологические проблемы в связи с их высоким потенциалом токсичности, канцерогенности, тератогенности и низкой биodeградации².

Наряду с триазолами предшественниками пестицидов являются производные 2-нафтола³. Сообщалось о нематодной активности 2-нафтола из *Actephila merrilliana* против *Meloidogyne incognita*⁴. Аминометилированные производные нафтола, в частности, 1-[(диметиламино)метил]нафталин-2-ол, перспективны в качестве полидентатных лигандов для дизайна металлогетероциклических соединений⁵. Полученные комплексы меди(II) проявляли высокую цитотоксическую активность *in vitro* в отношении различных линий опухолевых клеток.

Направленный синтез при создании средств защиты растений предполагает использование базовых молекул, обладающих выраженной биологической активностью; последующая их функционализация направлена на усиление активности, либо на снижение побочных эффектов⁶. Корректировка молекулярной структуры влияет на такие свойства, как липофильность и растворимость, что часто оказывает положительное действие на биоло-

Key words: 1-[(dimethylamino)methyl]-naphthalen-2-ol; 1H-1,2,4-triazole; biotesting; *Chlorella vulgaris*; N,N-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)methanamine; toxicity.

The work was carried out within the framework of the strategic project of USPTU SAE «New Living Environment» under the program of the Ministry of Education and Science «Priority 2030», in accordance with the plan of scientific research work on the topic FMRS-2022-0074, and also partially – on topic No. 122041400162-3.

гическую эффективность⁷. В то же время, трендом органической химии является синтез малых молекул (до 500 Да), которые могут обладать высокой проницаемостью через билипидный слой мембран и таким образом достигать внутриклеточные мишени, а также служат универсальными «building blocks» для последующих трансформаций⁸.

При создании препаратов после синтеза соответствующих соединений проводится их скрининг на биологическую активность⁹ и оценка их токсического воздействия на живые организмы¹⁰. Для этого используются различные методы, в том числе экспресс-методы биотестирования с привлечением тест-объектов, в качестве которых могут выступать одноклеточные водоросли, простейшие, микроскопические грибы, высшие растения и беспозвоночные. Биотестирование заключается в проверке токсичности соединений путем количественной оценки их воздействия на живой организм¹¹.

Широко применяемым тест-организмом для анализа токсичности большого спектра соединений в сельском хозяйстве, пищевой промышленности, фармацевтике является *Chlorella vulgaris*. Изученная голландским микробиологом М.В. Бейеринком еще в 1890 году¹² зеленая микроводоросль *C. vulgaris* широко распространена в экосистемах водоемов – в бентосе, перифитоне и нейстоне, а также на наземных субстратах и в почве; она нетребовательна к условиям обитания и способна интенсивно размножаться – этот процесс осуществляется бесполым способом путем образования автоспор, которые освобождаются из материнской клетки после разрыва клеточной стенки¹³. *C. vulgaris* имеет сферическую, субсферическую или эллипсоидную форму в виде одиночных клеток диаметром от 2 до 10 мкм, либо может образовывать колонии, состоящие не более чем из 64 клеток. Микроводоросли не имеют жгутиков, неподвижны¹².

Известно использование хлореллы в качестве модельного организма для оценки токсичности фунгицидов¹⁴. При исследовании токсического действия гербицида флорасулама было обнару-

жено значительное ингибирование роста *C. vulgaris*, а также нарушение структуры клеток, что характеризовалось потерей целостности клеточных мембран и изменениями морфологии клеток наряду с ингибированием синтеза пигментов фотосинтеза¹⁵. Оценка влияния фунгицидов (азоксистробина, флузилазола, пенконазола, триадименола) на развитие *C. vulgaris* в течение 4 сут показала негативное влияние на скорость роста и количество белка водорослей¹⁶. Метилпарабен в низких дозах стимулировал рост *C. vulgaris* и ингибировал в высоких дозах¹⁷. Было показано, что *C. vulgaris* может минерализовать и полностью обезвреживать метилпарабен; основным механизмом такого действия была биodeградация. Стифун, биостимулятор с фунгицидными свойствами^{18, 19}, проявлял стимулирующее действие в отношении ряда тест-организмов, включая *C. vulgaris*²⁰.

В Институте нефтехимии и катализа УФИЦ РАН получена библиотека структурно разнообразных гетероциклических серо- и азотсодержащих соединений⁵, перспективных для дальнейшей разработки фунгицидов. При этом отсутствуют данные по токсичности для большинства новых веществ. В качестве модельных соединений для оценки токсичности представляют интерес малые молекулы: 1Н-1,2,4-триазол (**1**), 1-[(диметиламино)метил]нафталин-2-ол (**2**) и N,N-диметил-1-(1Н-1,2,4-триазол-1-ил)метанамин (**3**). Цель настоящего исследования – оценка токсичности аминометилированных производных 2-нафтола и 1,2,4-триазола для *Chlorella vulgaris* Beyerinck. Задачи работы включали их синтез, прогноз биологической активности и изучение влияния на рост хлореллы.

Материалы и методы исследования

Используемый в работе 1,2,4-триазол (**1**) с чистотой 98% коммерчески доступен (Sigma Aldrich). Соединения **2** и **3** получены ранее описанными методами^{5, 21}.

1-[(Диметиламино)метил]нафталин-2-ол (2**)**. Выход 91%, порошок розового цвета, $T_{пл.} = 72–74\text{ }^{\circ}\text{C}$ [$T_{пл.} = 74–76\text{ }^{\circ}\text{C}$, лит.⁵]. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д. (J , Гц): 2.31 (с, 6H, CH_3), 3.95 (с, 2H, CH_2), 7.11–7.87 (м, 6H, CH_{Ar}), 8.34 (с, 1H, OH), физико-химические характеристики соответствуют литературным данным⁵. Температура плавления соединения **2** измерена на малогабаритном нагревательном столике Боэциуса с наблюдательным устройством РНМК 05 (VEB MLW Analytik). Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на спектрометрах Bruker Avance III HD 500 (500 МГц).

N,N-Диметил-1-(1Н-1,2,4-триазол-1-ил)-метанамин (3**)**. Выход 84%, прозрачное масло.

Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д. (J , Гц): 2.28 (с, 6H, CH_3), 5.09 (с, 2H, CH_2), 7.85 и 8.43 (с, 2H, CH), физико-химические характеристики соответствуют литературным данным²¹.

Предикторный анализ показателей экологической и острой токсичности тестируемых соединений осуществляли с применением программы GUSAR на моделях QSAR²². При прогнозировании биологической активности соединений оценку фунгицидной активности проводили с использованием программы Way2Drug AntiFun.

Хлореллу культивировали в среде Громова-6 при температуре $25 \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ при естественном освещении и продолжительности светового дня около 17 ч. Затем помещали 200 мл культуры хлореллы с тестируемыми веществами (5 мг(мл)/100 мл) в конические колбы Эрленмейера на 250 мл. Контроль – среда Громова-6. Суспензия живой культуры микроводорослей была приобретена в розничной сети (ООО «Гера», Россия). Для культивирования хлореллы использовали шейкер US-1350L и платформу UP-330. Подсчет клеток осуществляли с использованием камеры Горяева-Тома через 1, 3, 6, 8 и 13 сут с использованием аппаратно-программного комплекса (АПК), включающего микроскоп с камерой (Биомед-6 люм), компьютер с вычислительным блоком и программное обеспечение (Микро-Анализ ТСА-3) для обработки, а также хранения полученных изображений и результатов измерений и анализа. После оценки воздействия соединений **1–3** на рост хлореллы рассчитывали показатель индекса токсичности оцениваемого фактора (ИТФ)²³ по формуле $\text{ИТФ} = \text{ТФ}_0 : \text{ТФ}_k$, где ТФ_0 – величина регистрируемой тест-функции в опыте, ТФ_k – в контроле. При этом величина ИТФ изменяется от 0 до М, где М представляет любую положительную величину^{20, 23}.

Данные, полученные в ходе эксперимента, были обработаны с использованием статистических функций и таблиц в MS Excel.

Результаты и их обсуждение

1,2,4-Триазол (**1**) – вещество белого цвета, хорошо растворимое в воде. Структурная формула представлена на рис. 1.

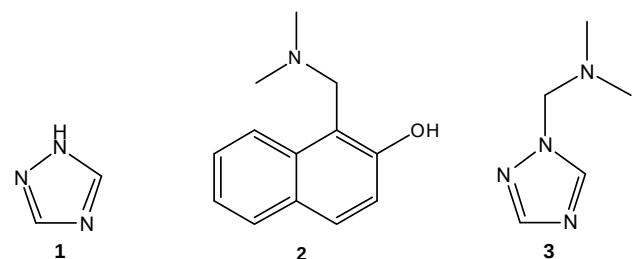


Рис. 1. Структурные формулы соединений **1–3**

Соединение (**2**) (рис. 1) – вещество розового цвета с резким запахом, плохо растворимое в воде, после растворения окрашивающееся в бледно-желтый цвет ²⁴. Аминометилированное производное 1,2,4-триазола **3** (рис. 1) с резким запахом имеет жидкое агрегатное состояние при комнатной температуре и неограниченно смешивается с водой ²⁵.

Синтез целевых соединений **2** и **3** проводили реакцией аминометилирования 2-нафтола и 1,2,4-триазола (**1**) с N,N,N',N'-тетраметилдиаминометаном в присутствии каталитического количества K₂CO₃ (рис. 2). Введение в молекулы диметиламинометиленового фрагмента способствует увеличению связывания с мишенью (рецептором) в виде солевого мостика между положительно заряженной аминогруппой и отрицательно заряженным С-концевым остатком фермента ²⁶. Образующиеся солевые мостики стабилизируют конформацию комплекса лиганд-белок, что может являться определяющим фактором прогнозирования биологической активности ²⁷. Следует отметить, что продукты реакции образуются с высокой степенью селективности и выходом, а сама реакция легко масштабируется в лабораторных условиях.

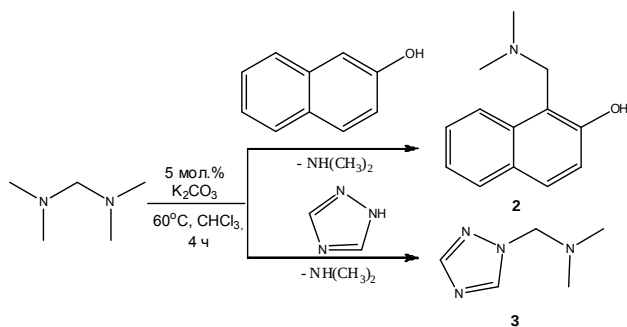


Рис. 2. Схема реакции получения тестируемых соединений **2** и **3**

При проведении предикторного анализа прогнозирования *in silico* значений LD₅₀ для крыс (табл. 1) при четырех типах введения (внутрибрюшинно (IP), внутривенно (IV), перорально (Oral), подкожно (SC)) показало, что моноаминометилированные производные **2** и **3** могут относиться к 3 и 4 классу опасности согласно системы классификаций OECD.

Таблица 1
Оценка токсичности для соединений **2** и **3**

Соед-е	LD ₅₀ , мг/кг (класс токсичности)			
	IP	IV	Oral	SC
2	296.1 (4)	29.07 (3)	90.93 (3)	241.4 (4)
3	146.2 (4)	50.79 (4)	170.9 (3)	96.52 (3)

Расчет количественного индекса экотоксичности (табл. 2) показал, что вещества **2** и **3** потенциально не опасны, так как прогнозируемые значения коэффициента биоаккумуляции ниже Log₁₀BCF < 3.67 ²⁸.

Таблица 2
Прогнозируемая экологическая токсичность соединений **2** и **3**

Соед-е	Фактор биоаккумуляции Log ₁₀ (BCF)	<i>Daphnia magna</i> LC ₅₀ -Log ₁₀ (моль/л)
2	1.218	4.909
3	0.173	3.6

BCF – фактор биоконцентрации

При оценке потенциала фунгицидной активности (табл. 3) синтезированных моноаминометилированных производных было показано, что наибольшее фунгицидное действие прогнозируется для соединения **3** в отношении мицелиального гриба-дерматофита *Epidermophyton floccosum* с надежностью 0.5312 и при соблюдении условия, что вероятность активности больше вероятности неактивности $P_a > P_i$.

На рис. 3 представлены результаты оценки токсического действия соединений **1–3** на тест-объекте *C. vulgaris*.

Установлено, что соединение **1** в исследуемой концентрации незначительно увеличивало рост хлореллы на 8 и 13 сут. При этом показатели были существенно ниже контроля через 3–13 сут. В то же время в контроле на протяжении 13 сут наблюдалось развитие хлореллы в линейной динамике. При действии соединения **2** количество клеток хлореллы уже в первые сутки после экспозиции было значительно меньше по сравнению с другими вариантами (рис. 3). Скорее всего, это было связано с гибелью клеток хлореллы. Соответственно, дальнейший рост хлореллы в последующие сутки при анализе вещества **2** не наблюдался. Соединение **3** подавляло рост хлореллы сильнее, чем **1** через 3, 6 и 8 сут (рис. 3).

В контексте настоящей работы следует отметить аспект сравнения действия пестицидов на целевые и нецелевые организмы. Так, была проведена оценка токсичности протиоконазола на пяти целевых патогенах и трех нецелевых распространенных водных организмах *Daphnia magna*, *Chlorella pyrenoidosa*, *Lemna minor* L. ²⁹. В совокупности полученных данных было установлено, что (–)-энантиомер протиоконазола оказался более активным по отношению к патогенам и менее токсичным для тестируемых водных растений, и сделан вывод, что замена рацемата на (–)-протиоконазол может снизить дозировку этого фунгицида и ущерб водным экосистемам.

При оценке токсичности важным показателем может являться индекс токсического фактора (ИТФ), который позволяет получить сопоставимые результаты для разных объектов ^{20, 23}. При оценке ИТФ было обнаружено, что соединения **1**

Прогнозирование ингибирования роста грибов-дерматофитов соединениями 1–3

Соед-е	Штамм грибка	$P_a > P_i$ (вероятность > 0)	Описание
1	Нет активности	0	-
2	<i>Trichophyton mentagrophytes</i>	0.4876	Гриб, вызывающий стригущий лишай у животных [Way2Drug AntiFun]
3	<i>Epidermophyton floccosum</i>	0.5312	Мицелиальный гриб, вызывающий инфекции кожи и ногтей у людей [Way2Drug AntiFun]

* P_a и P_i – вероятность активности: P_a – фармакологически активный; P_i – фармакологически неактивный

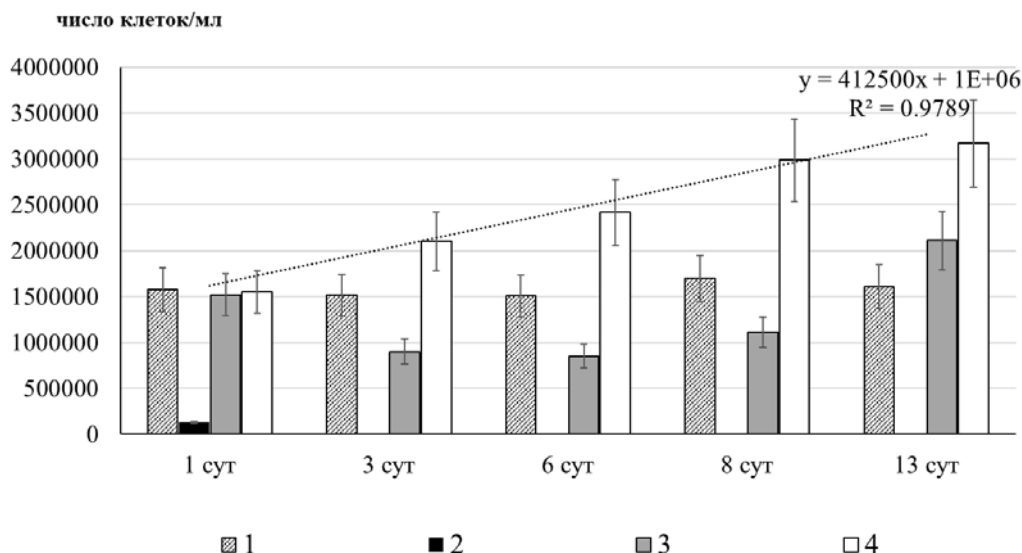


Рис. 3. Влияние соединений 1–3 на рост *C. vulgaris*, 4 – контроль

и 3 через сутки не оказывали острого токсического действия на хлореллу (табл. 4), в то время как вещество 2 обладало сверхвысокой токсичностью согласно шкале токсичности, разработанной исследователями²³. На третьи сутки для соединения 1 наблюдалась низкая токсичность, а, начиная с 6-х суток – средняя (табл. 4). Соединение 3, начиная с 3 сут показывало высокую степень токсичности, а к 13 сут – среднюю степень.

Таблица 4

**Индексы токсического фактора
для исследуемых соединений**

Соед-е	Время воздействия				
	1 сут	3 сут	6 сут	8 сут	13 сут
1	1.02	0.72	0.62	0.57	0.51
2	0.08	-	-	-	-
3	0.98	0.43	0.35	0.37	0.67

Механизм токсического действия препаратов на основе азольных соединений ранее был рассмотрен в ряде работ. Так, на 4 и 7 сут воздействия в высоких концентрациях азольных фунгицидов на *Chlorella pyrenoidosa* коэффициент ингибирования роста микроводоросли был тесно связан с коэффициентами ингибирования антиоксидантных ферментов супероксиддисмутазы (СОД) и каталазы, содержанием общего белка и хлорофилла³⁰. При этом авторы цитируемой работы отмечали, что азольные фунгициды увеличивали актив-

ность СОД у *C. pyrenoidosa*, демонстрируя сильную связь «время–концентрация–эффект».

Таким образом, в настоящей работе впервые была проведена оценка токсичности аминотетрациклиновых производных 2-нафтола 2 и 1,2,4-триазола 3 для *Chlorella vulgaris* Beyerinck при воздействии 1–13 сут. Предварительно соединения 2 и 3 были синтезированы в условиях лаборатории и проведен прогноз их биологической активности. Полученные результаты могут представлять важную информацию при оценке экологического риска изучаемых соединений для нецелевых водных организмов. С учетом значимости оценки механизма и хронической токсичности синтезируемых соединений в контексте систематической оценки риска для окружающей среды²⁹, начатая нами работа имеет перспективы дальнейшего развития в рамках данной концепции с анализом при этом и биохимических процессов. В будущих работах планируется обеспечить развитие концепции разработки новых малотоксичных фунгицидов синтетического и природного происхождения, основанной на поиске перспективных базовых структур и их модификации, использовании прогностических подходов для оценки биологической активности на целевых и токсичности – на нецелевых объектах, а также соответствующих скрининговых исследованиях.

Литература

1. Ul Haq I., Sarwar, M. K., Faraz, A., & Latif, M. Z. Synthetic Chemicals: Major Component of Plant Disease Management // Plant Disease Management Strategies for Sustainable Agriculture through Traditional and Modern Approaches.– Cham: Springer International Publishing.– 2020.– V.13.– Pp.53-81.
2. Wu H., Sun Q., Sun Y., Zhou Y., Wang J., Hou C., Jiang X., Liu X., Shen J. Co-metabolic enhancement of 1H-1,2,4-triazole biodegradation through nitrification // Bioresource Technology.– 2019.– V.271.– Pp. 236-243.
3. Gunasunderi R., Mas Haris M.R.H. Adsorption and diffusion characteristics of 2-naphthol from aqueous media by chitosan-ENR biocomposites // Asean J. Sci. Technol. Dev.– 2017.– V.34, №2.– Pp.95-105.
4. Zhang X., Hu Z., Wang S., Yin F., Wei Y., Xie J., Sun R. Discovery of 2-naphthol from the leaves of *Actephila merrilliana* as a natural nematicide candidate // J. Agr. Food Chem.– 2023.– V.71, №36.– Pp.13209-13219.
5. Akhmetova V.R., Bikbulatova E.M., Mescheryakova E.S., Akhmadiev N.S., Abdullin M.F., Ibragimov A.G. Synthesis of novel N- and S-derivatives of 2-naphthol - promising ligands for the binuclear copper complexes // Polyhedron.– 2020.– V.187.– P.114678.
6. Song H., Wang S., Cai Q., Chen J. Research progress of triazole derivatives in the discovery of agricultural chemicals // J. Heterocyclic Chem. – 2024.– V.61, №2.– Pp.365-386.
7. Devendar P., Yang G.-F. Sulfur-containing agrochemicals // Top. Curr. Chem. (Z).– 2017.– V.375, №82.– Pp.1-44.
8. Ахметова В.Р., Ахмадиев Н.С., Ибрагимов А.Г. Каталитическое мультимолекулярные реакции 1,3-дикарбонильных СН-кислот с CH₂O, S- и N-нуклеофилами // Изв. АН. Сер. хим.– 2016.– №7.– С.1653-1665.
9. Kaiser M., Wetzel S., Kumar K., Waldmann H. Biology-inspired synthesis of compound libraries // Cell. Mol. Life Sci.– 2008.– V.65, №7-8.– Pp.1186-1201.
10. Crawford S.E., Hartung T., Hollert H., Mathes B., Van Ravenzwaay B., Steger-Hartmann T., Studer C., Krug H.F. Green Toxicology: a strategy for sustainable chemical and material development // Environ Sci. Eur.– 2017.– V.29, №1.– P.16.
11. Kuczynska A., Wolska L., Namiesnik J. Application of biotests in environmental research // Crit. Rev. in Analyt. Chem. - 2005. - V.35, №2. Pp. 135-154.
12. Ru I.T.K., Sung Y.Y., Jusoh M., Wahid M.E.A., Nagappan T. *Chlorella vulgaris*: A perspective on its potential for combining high biomass with high value bioproducts // Appl Phycol.– 2020.– V.1, №1.– Pp.2-11.
13. Аужанова Н.Б. Морфологическая и систематическая характеристика хлореллы. Ее производство и применение // Научный вестник.– 2014.– Т.1, №1.– С. 113-126.
14. Xi J., Shao J., Wang Y., Wang X., Yang H., Zhang X., Xiong D. Acute toxicity of triflumizole to freshwater green algae *Chlorella vulgaris* // Pesticide Biochemistry and Physiology.– 2019.– V.158.– Pp.135-142.
15. Jiao Q., Mu Y., Deng J., Yao X., Zhao X., Liu X., Li X., Jiang X., Zhang F. Direct toxicity of the herbicide florasulam against *Chlorella vulgaris*: An integrated physiological and metabolomic analysis // Ecotoxicology and Environmental Safety.– 2022.– V.246.– P.114135.

References

1. Ul Haq I., Sarwar, M. K., Faraz, A., & Latif, M. Z. [Synthetic Chemicals: Major Component of Plant Disease Management]. *Plant Disease Management Strategies for Sustainable Agriculture through Traditional and Modern Approaches*. Cham: Springer International Publishing, 2020, vol.13, pp.53-81.
2. Wu H., Sun Q., Sun Y., Zhou Y., Wang J., Hou C., Jiang X., Liu X., Shen J. [Co-metabolic enhancement of 1H-1,2,4-triazole biodegradation through nitrification]. *Bioresource Technology*, 2019, vol.271, pp.236-243.
3. Gunasunderi R., Mas Haris M.R.H. [Adsorption and diffusion characteristics of 2-naphthol from aqueous media by chitosan-ENR biocomposites]. *Asean J. Sci. Technol. Dev.*, 2017, vol.34, no.2, pp.95-105.
4. Zhang X., Hu Z., Wang S., Yin F., Wei Y., Xie J., Sun R. [Discovery of 2-naphthol from the leaves of *Actephila merrilliana* as a natural nematicide candidate]. *J. Agr. Food Chem.*, 2023, vol.71, no.36, pp.13209-13219.
5. Akhmetova V.R., Bikbulatova E.M., Mescheryakova E.S., Akhmadiev N.S., Abdullin M.F., Ibragimov A.G. [Synthesis of novel N- and S-derivatives of 2-naphthol – promising ligands for the binuclear copper complexes]. *Polyhedron*, 2020, vol.187, p.114678.
6. Song H., Wang S., Cai Q., Chen J. [Research progress of triazole derivatives in the discovery of agricultural chemicals]. *J. Heterocyclic Chem.*, 2024, vol.61, no.2, pp.365-386.
7. Devendar P., Yang, G.-F. [Sulfur-containing agrochemicals]. *Top. Curr. Chem. (Z)*, 2017, vol.375, no.82. pp.1-44.
8. Akhmetova V.R., Akhmadiev N.S., Ibragimov A.G. [Catalytic multimolecular reactions of 1,3-dicarbonyl CH-acids with CH₂O and S- and N-nucleophiles]. *Rus. Chem. Bull.*, 2016, vol.65, no.7, pp.1653-1666.
9. Kaiser M., Wetzel S., Kumar K., Waldmann H. [Biology-inspired synthesis of compound libraries]. *Cell. Mol. Life Sci.*, 2008, vol.65, no.7-8. pp.1186-1201.
10. Crawford S.E., Hartung T., Hollert H., Mathes B., Van Ravenzwaay B., Steger-Hartmann T., Studer C., Krug H.F. [Green Toxicology: a strategy for sustainable chemical and material development]. *Environ Sci. Eur.*, 2017, vol.29, no.1. p.16.
11. Kuczynska A., Wolska L., Namiesnik J. [Application of biotests in environmental research]. *Crit. Rev. in Analyt. Chem.*, 2005, vol.35, no.2. pp.135-154.
12. Ru I.T.K., Sung Y.Y., Jusoh M., Wahid M.E.A., Nagappan T. [*Chlorella vulgaris*: A perspective on its potential for combining high biomass with high value bioproducts]. *Appl. Phycol.*, 2020, vol.1, no.1. pp.2-11.
13. Auzhanova N.B. *Morfologicheskaya i sistematicheskaya kharakteristika khlorelly. Eyo proizvodstvo i primenenie* [Morphological and systematic characterization of chlorella. Its production and use]. *Nauchnyy vestnik* [Scientific Bulletin], 2014, vol.1, no.1, pp.113-126.
14. Xi J., Shao J., Wang Y., Wang X., Yang H., Zhang X., Xiong D. [Acute toxicity of triflumizole to freshwater green algae *Chlorella vulgaris*]. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 2019, vol.158, pp.135-142.
15. Jiao Q., Mu Y., Deng J., Yao X., Zhao X., Liu X., Li X., Jiang X., Zhang F. [Direct toxicity of the herbicide florasulam against *Chlorella vulgaris*: An integrated physiological and metabolomic analysis]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2022, vol.246. p.114135.

16. Bedil B., Cetin A.K. Toxicity of four fungicides to the growth and protein amount of *Chlorella vulgaris* // *Fresenius Environmental Bulletin*.– 2017.– V.26, №2a.– Pp.1778-1783.
17. Chang X., He Y., Song L., Ding J., Ren S., Lv M., Chen L. Methylparaben toxicity and its removal by microalgae *Chlorella vulgaris* and *Phaeodactylum tricornutum* // *J. Hazard. Mater.*– 2023.– V.454.– P.131528.
18. Яхин И.А., Яхин О.И., Вакуленко В.В. Стифун – новый регулятор роста растений с фунгицидной активностью // *Защита и карантин растений*.– 2000.– №4.– С.19.
19. Yakhin O.I., Lubyantsev A.A., Yakhin I.A., Brown P.H. Biostimulants in Plant Science: A Global Perspective // *Front. Plant Sci.*– 2017.– V.7.– P.2049.
20. Яхин О.И., Лубянов А.А., Яхин И.А., Гареева Г.Б., Маркелова Е.М., Кабиров Р.Р., Ханисламова Г.М., Фазлутдинова А.И. Использование многокомпонентной тест-системы для экологической оценки регулятора роста растений стифуна // *Агрохимия*.– 2013.– №3.– С.65-71.
21. Патент РФ №2157369 С1. Способ получения N-(диметиламинометилена)-1,2,4-триазола / Кириченко Г.Н., Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Хуснутдинов Р.И., Глазунова В.И., Кириченко В.Ю., Сергеева М.В., Гиниятуллина А.Р. // *Опубл.* 10.10.2000.
22. <https://www.way2drug.com/gusar/acutoxpredict.html> (доступ 21.05.2024)
23. Кабиров Р.Р., Сагитова А.Р., Суханова Н.В. Разработка и использование многокомпонентной тест-системы для оценки токсичности почвенного покрова городской территории // *Экология*.– 1997.– №6.– С.408-411.
24. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-Dimethylamino_methyl_-2-naphthol (доступ 21.05.2024)
25. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3738644> (доступ 21.05.2024)
26. Spassov D.S., Atanasova M., Doytchinova I. A role of salt bridges in mediating drug potency: A lesson from the N-myristoyltransferase inhibitors // *Front. Mol. Biosci.*– 2023.– V.9.– P.1066029.
27. Лужков В.Б. Молекулярное моделирование и расчеты свободных энергий связывания белков и биологически активных соединений // *Успехи химии*.– 2017.– Т.86, №3.– Pp. 211-230.
28. Sosnin S., Misin M., Fedorov M.V. Predicting bioaccumulation using molecular theory: A machine learning approach // *arXiv preprint arXiv:1710.08174*.– 2017.
29. Zhai W., Zhang L., Cui J., Wei Y., Wang P., Liu D., Zhou Z. The biological activities of prothioconazole enantiomers and their toxicity assessment on aquatic organisms // *Chirality*.– 2019.– V.31, №6.– Pp.468-475.
30. Nong Q.Y., Liu Y.A., Qin L.T., Liu M., Mo L.Y., Liang Y.P., Zeng H.H. Toxic mechanism of threeazole fungicides and their mixture to green alga *Chlorella pyrenoidosa* // *Chemosphere*.– 2021.– V.262.– Art.127793.
16. Bedil B., Cetin A.K. [Toxicity of four fungicides to the growth and protein amount of *Chlorella vulgaris*]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2017, vol.26, no.2a, pp.1778-1783.
17. Chang X., He Y., Song L., Ding J., Ren S., Lv M., Chen L. [Methylparaben toxicity and its removal by microalgae *Chlorella vulgaris* and *Phaeodactylum tricornutum*]. *J. Hazard. Mater.*, 2023, vol.454, pp.131528.
18. Yakhin I.A., Yakhin O.I., Vakulenko V.V. *Stifun – novyy regul'yator rosta rasteniy s fungitsidnoy aktivnost'yu* [Stifun – a new plant growth regulator with fungicidal activity]. *Zashchita i karantin rasteniy* [Plant protection and quarantine], 2000, no.4, p.19.
19. Yakhin O.I., Lubyantsev A.A., Yakhin I.A., Brown P.H. [Biostimulants in Plant Science: A Global Perspective]. *Front. Plant Sci.*, 2017, vol.7, p.2049.
20. Yakhin O.I., Lubyantsev A.A., Yakhin I.A., Gareeva G.B., Markelova E.M., Kabirov R.R., Khanislamova G.M. *Ispol'zovanie mnogokomponentnoy test-sistemy dlya ekologicheskoy otsenki regul'yatora rosta rasteniy stifuna* [Ecological evaluation of plant growth regulator stifun with the use of a multi-component test system]. *Agrokimiya* [Agrochemistry], 2013, no.3, pp.65-71.
21. Kirichenko G.N., Dzhemilev U.M., Ibragimov A.G., Khushnutdinov R.I., Glazunova V.I., Kirichenko V.Yu., Sergeeva M.V., Giniyatullina A.R. *Sposob polucheniya N-(dimetilaminometilen)-1,2,4-triazola* [Method of preparing N-(dimethylaminomethylene)-1,2,4-triazole]. Patent RF no. 2157369, 2000.
22. <https://www.way2drug.com/gusar/acutoxpredict.html> (Accessed 21.05.2024)
23. Kabirov R.R., Sagitova A.R., Sukhanova N.V. [Development and use of a multicomponent test system for evaluating the toxicity of soil in an urban territory]. *Russian Journal of Ecology*, 1997, vol.28, no.6, pp.360-363.
24. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-Dimethylamino_methyl_-2-naphthol (Accessed 21.05.2024)
25. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3738644> (Accessed 21.05.2024)
26. Spassov D.S., Atanasova M., Doytchinova I. [A role of salt bridges in mediating drug potency: A lesson from the N-myristoyltransferase inhibitors]. *Front. Mol. Biosci.*, 2023, vol.9, p.1066029.
27. Luzhkov V.B. [Molecular modelling and free-energy calculations of protein-ligand binding]. *Russ. Chem. Rev.*, 2017, vol.86, no. 3, pp.211-230.
28. Sosnin S., Misin M., Fedorov M.V. [Predicting bioaccumulation using molecular theory: A machine learning approach]. *arXiv preprint arXiv:1710.08174*, 2017.
29. Zhai W., Zhang L., Cui J., Wei Y., Wang P., Liu D., Zhou Z. [The biological activities of prothioconazole enantiomers and their toxicity assessment on aquatic organisms]. *Chirality*, 2019, vol.31, no. 6, pp.468-475.
30. Nong Q.Y., Liu Y.A., Qin L.T., Liu M., Mo L.Y., Liang Y.P., Zeng H.H. [Toxic mechanism of threeazole fungicides and their mixture to green alga *Chlorella pyrenoidosa*]. *Chemosphere*, 2021, vol.262, art.127793.

С. Э. Мамедов (д.х.н., проф.)^а, Н. Ф. Ахмедова (к.х.н., н. с.)^б,
С. Э. Гасанзаде (магистрант), С. Э. Мирзалиева (к.х.н., доц.)^а

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТАЛЛОВ (Re, Zr) НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТА ЦВН В ПРЕВРАЩЕНИИ ПРЯМОГОННОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ

Бакинский государственный университет,

^а кафедра «Физической и коллоидной химии»,

^б научно-исследовательская лаборатория металлокомплексных катализаторов

AZ1148, Республика Азербайджан, г. Баку, ул. З.Халилова, 23; e-mail: n_akhmed@mail.ru_

S. E. Mamedov, N. F. Akhmedova, S. E. Gasanzade, S. E. Mirzalieva

THE INFLUENCE OF THE NATURE AND CONCENTRATION OF METALS (Re, Zr) ON THE CATALYTIC PROPERTIES OF ZEOLITE TsVN IN THE CONVERSION OF STRAIGHT-RUN GASOLINE FRACTION

Baku State University

23, Khalilova Str., AZ1148, Baku, Azerbaijan; e-mail: n_akhmed@mail.ru

Проанализировано превращение прямогонной бензиновой фракции с использованием немодифицированного и модифицированных рением и цирконием цеолитных катализаторов на основе высококремнеземного цеолита ЦВН ($\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3=40$). На немодифицированном цеолите ЦВН в основном протекают реакции крекинга и ароматизации *n*-парафиновых и нафтеновых углеводородов. Изомеризирующая и ароматизирующая активность цеолитного катализатора значительно зависит от природы и концентрации модифицирующего металла. Модифицирование цеолита ЦВН значительно увеличивает выход жидких продуктов и изменяет состав катализата. Увеличение концентрации рения в ЦВН до 2.0% мас. приводит к возрастанию изомеризирующей и ароматизирующей активности катализатора. При оптимальной температуре (380 °C) содержание изопарафиновых и ароматических углеводородов в катализате возрастает до 39.4 и 17.9 % мас. соответственно. Увеличение концентрации рения до 3.0% мас. в катализаторе способствует возрастанию ароматизирующей активности. Модифицирование катализатора 2%Re-ЦВН цирконием в количестве 0.5–1.5 % мас. существенно увеличивает его изомеризирующую активность. Наиболее высокую активность проявляет биметаллический катализатор 1%Zr–2%Re-ЦВН, на котором содержание изопарафиновых углеводородов в катализате возрастает до 43.1% мас. Биметаллический катализатор позволяет в нестандартных условиях (в отсутствие водорода) получать бензиновую фракцию с высоким со-

The transformation of the straight-run gasoline fraction using unmodified and rhenium- and zirconium-modified zeolite catalysts based on high-silica zeolite TsVN ($\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3=40$) has been subjected to detailed analysis. The cracking and aromatisation reactions of *n*-paraffin and naphthenic hydrocarbons are primarily facilitated by unmodified zeolite TsVN. The isomerising and aromatising activity of the zeolite catalyst is found to depend significantly on the nature and concentration of the modifying metal. The modification of zeolite TsVN has been observed to result in a notable increase in the yield of liquid products, accompanied by a change in the composition of the catalyst. An increase in the concentration of rhenium in TsVN up to 2.0% wt. has been observed to result in an enhancement of the isomerising and aromatising activity of the catalyst. At the optimal temperature (380 °C), the concentration of isoparaffinic and aromatic hydrocarbons in the catalyst reaches 39.4 and 17.9 % wt., respectively. An increase in rhenium concentration up to 3.0% wt. in the catalyst has been observed to promote an enhancement in aromatising activity. The modification of catalyst 2%Re-TsVN with zirconium in the amount of 0.5–1.5 % wt. has been observed to significantly increase its isomerising activity. The bimetallic catalyst 1%Zr–2%Re-TsVN exhibits the highest activity, with an isoparaffin hydrocarbon content in the catalyst reaching 43.1% wt. The bimetallic catalyst enables the production of a gasoline fraction with a high proportion of isoparaffinic

Дата поступления 20.09.24

держанием изопарафиновых (43.1% мас.) и низким содержанием ароматических (17.3% мас.) углеводородов.

Ключевые слова: ароматизация; ароматические углеводороды; изомеризация; изопарафиновые углеводороды; модифицирование; октановое число; прямогонная бензиновая фракция; рений; цеолит ЦВН; цирконий.

В последние годы особое внимание привлекают новые технологии получения моторных топлив класса Евро-4 и Евро-5 путем превращения низкокачественных бензиновых фракций в присутствии наноструктурированных катализаторов ^{1, 2}.

Для производства моторных топлив повышенной «экологической чистоты», содержащих не более 25.0% об. ароматических углеводородов, необходимо увеличение в них доли изопарафиновых углеводородов, также повышающих октановое число топлива ^{3, 4}.

Для достижения этой цели необходим катализатор, обладающий повышенной молекулярно-ситовой избирательностью и высокой изомеризующей способностью. Таким требованиям отвечают высококремнеземные цеолиты типа ZSM-5 ⁵⁻⁷. Благодаря своей трехмерной структуре, имеющей наноразмерные поры, они обладают молекулярно-ситовыми и кислотными свойствами и проявляют высокую селективность в реакциях дегидрирования, ароматизации, изомеризации, крекинга и олигомеризации различных классов углеводородов ^{8, 9}.

В отличие от катализаторов риформинга ¹⁰ на катализаторах на основе цеолита ZSM-5 превращение прямогонной бензиновой фракции протекает при низкой температуре (350–430 °С) в нестационарных условиях проведения процесса в отсутствии водорода при атмосферном давлении ^{11, 12}.

В работах ¹²⁻¹⁶ показано, что природа и концентрация модифицирующего металла оказывают значительное влияние на каталитические свойства цеолита ZSM-5 в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции. Однако катализаторы на основе цеолита ZSM-5, модифицированные La, Fe, Zn, Cu, Ga, а также сочетанием двух модификаторов (Zn–Cu, Zr–Zn, Sn–Bi, Cu–Fe, Zn–B, Fe–P) в превращении прямогонной бензиновой фракции проявляют более высокую ароматизирующую активность.

Октановое число катализата повышается в основном за счет высокого содержания ароматических углеводородов.

В связи с этим, целью работы явился подбор к катализаторам на основе цеолита ЦВН модификаторов, способствующих, в основном, увеличению их изомеризующей активности в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции.

hydrocarbons (43.1% wt.) and a low proportion of aromatic hydrocarbons (17.3% wt.) under non-standard conditions (in the absence of hydrogen).

Key words: aromatic hydrocarbons; aromatization; isomerisation; isoparaffinic hydrocarbons; modification; octane number; rhenium; straight-run gasoline fraction; zeolite TsVN; zirconium.

Материалы и методы исследования

В качестве исходного использовали высококремнеземный цеолит ЦВН со структурой MFI с мольным соотношением $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=40$ (производство ЗАО «Нижегородские сорбенты») с низким содержанием (0.05% мас.) Na_2O . Для получения H-формы исходный цеолит прокаливали при 550 °С в течение 6 ч.

Катализаторы, модифицированные рением (1.0–3.0 % мас.) получали пропиткой НЦВН водным раствором перрената рения (NH_4ReO_4) при 80 °С в течение 6 ч. Биметаллические катализаторы получали пропиткой образца 2%Re-НЦВН раствором оксихлорида циркония ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) в изопропиловом спирте в течение 4 ч. Образцы сушили при температуре 110 °С (4 ч), затем прокаливали на воздухе при температуре 350 и 550 °С соответственно по 4 ч.

Перед проведением опытов образцы подвергали активации воздухом при 500 °С, а затем водородом при 380 °С в течение 2 ч.

Рентгенофазовый анализ катализаторов проводили с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра Riqaki CuK_α -излучением ($\lambda = 0.15046$ нм), работающего при 40 кВ и 30 мА. Диапазон сканирования 2θ от 10 до 80 ° с шагом сканирования 0.0167 °.

Каталитические эксперименты проводили в проточной установке идеального вытеснения со стационарным слоем катализатора (5.0 см³, диаметр 1.5 мм) в диапазоне температур 350–430 °С, при объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹, атмосферном давлении в отсутствие водорода.

В качестве сырья использовали прямогонную бензиновую фракцию следующего углеводородного состава (% мас.): *n*-парафины – 34.7; изопарафины – 29.8; нафтенy – 30.4; ароматические углеводороды – 5.1. Октановое число исходного сырья по исследовательскому методу (ИМ) – 59.

Анализ продуктов превращения прямогонной бензиновой фракции проводили газохроматографическим методом на базе хроматографа Agilent 7890A на капиллярной колонке (100 м × 0.25 мм × 0.5 мкм), заполненной сорбентом DF-PETPO с пламенно-ионизационным детектором.

Октановое число катализата определяли по методике ⁶.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены рентгенограммы 1% Zr-НЦВН и 1%Zr–2%Re-НЦВН катализаторов. На рентгенограммах наблюдаются пики при $2\theta = 7.96, 8.8, 23.2, 23.3, 24^\circ$, которые характерны для цеолитов с каркасом MFI¹⁷. Это указывает на то, что после модифицирования кристаллическая структура цеолита хорошо сохранилась. На образцах 1%Zr-НЦВН и 1%Zr–2%Re-НЦВН явных пиков в пределах исследуемых углов не обнаружено, что указывает на исключительно однородную дисперсию модификаторов.

В табл. 1 представлены результаты влияния модифицирования цеолита ЦВН рением и цирконием на выход и состав жидких продуктов при превращении прямогонной бензиновой фракции в интервале температур 350–430 °С. Видно, что немодифицированный цеолит НЦВН обладает, в основном, крекирующей и ароматизирующей активностью. На НЦВН с увеличением температуры реакции с 350 до 430 °С наблюдается значительное снижение выхода жидких продуктов (с 70.6 до 60.2 % мас.) и увеличение выхода ароматических углеводородов (с 10.9 до 17.9 % мас.). На этом образце содержание изопарафиновых углеводородов в катализате возрастает всего на 2.4% мас. При 380 °С октановое число катализата по отношению к исходному сырью возрастает с 58 до 72.

Модифицирование цеолита НЦВН рением в количестве 1.0–3.0 % мас. способствует значитель-

ному возрастанию содержания в катализате изопарафиновых и ароматических углеводородов.

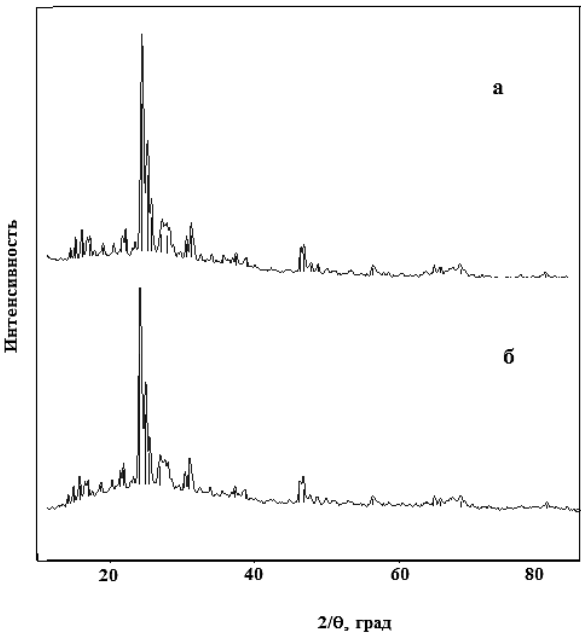


Рис. 1. Рентгенограммы: а – немодифицированного цеолита 1%Zr–НЦВН; б – модифицированного катализатора и 1%Zr–2%Re–НЦВН

Максимальное содержание изопарафиновых углеводородов (39.4% мас.) при 380 °С достигается на образце, содержащем 2.0% мас. рения. Октановое число катализата возрастает до 80.5.

Таблица 1

Влияние модифицирования цеолита ЦВН рением и цирконием на выход и состав жидких продуктов при превращении прямогонной бензиновой фракции

Катализатор	Т, °С	Выход ЖП, % мас.	Углеводородный состав ЖП, % мас.			
			ПРУ+НФУ	Изо-ПРУ	Ол.У.	АРУ
НЦВН	350	70.6	56.8	31.0	1.3	10.9
	380	65.3	52.1	31.9	1.9	14.1
	430	60.2	48.9	29.4	3.8	17.9
1%Re-НЦВН	350	72.7	53.0	33.1	1.1	12.8
	380	70.1	46.3	36.6	1.3	15.8
	430	67.2	42.5	35.7	2.1	19.7
2%Re-НЦВН	350	76.1	46.0	36.3	0.9	16.8
	380	72.4	41.6	39.4	1.1	17.9
	430	69.2	39.1	38.1	1.7	21.1
3%Re-НЦВН	350	75.1	45.8	35.9	0.8	17.6
	380	73.8	41.8	37.8	1.0	19.4
	430	69.4	38.7	36.9	1.6	22.8
0.5%Zr–2%Re-НЦВН	350	76.2	44.7	38.1	0.7	16.5
	380	74.7	42.0	39.7	1.0	17.3
	430	71.2	40.1	37.6	1.5	20.8
1% Zr 2%Re-НЦВН	350	77.6	43.9	39.4	0.6	16.1
	380	76.1	38.9	43.1	0.7	17.3
	430	72.4	38.6	40.3	0.9	20.2
1.5% Zr 2%Re-НЦВН	380	76.6	40.4	41.9	0.6	17.1
	430	72.9	39.4	39.9	0.8	19.9

Примечание: ЖП – жидкие продукты; Пр. У, Нф. У., Ол. У., АРУ – соответственно парафиновые, нафтеновые, олефиновые ароматические углеводороды.

Увеличение концентрации рения катализаторе до 3.0% мас. не способствует возрастанию его изомеризующей активности. На этом образце наблюдается заметное уменьшение содержания изопарафиновых углеводородов. (до 37.8%). По сравнению с немодифицированным цеолитом на всех модифицированных образцах наблюдается возрастание выхода жидких продуктов.

Дополнительное модифицирование Re-содержащего цеолита (2%Re–НЦВН) цирконием в количестве 0.5–1.5 % мас. приводит к значительному возрастанию изомеризующей, но мало влияет на его ароматизирующую активность катализатора.

Наиболее высокую изомеризующую активность проявляет биметаллический катализатор, содержащий 1.0% мас. циркония (1%Zr–2%Re–НЦВН). На этом образце при 380 °C содержание

изопарафиновых углеводородов возрастает до 43.1% мас. Октановое число катализата возрастает до 86.3.

Таким образом, модифицирование цеолита НЦВН изменяет выход и состав катализата. Модифицирование НЦВН рением снижает его крекирующую и активность, увеличивает изомеризующую и ароматизирующую активность. Дополнительное модифицирование Re-содержащего катализатора цирконием, в основном, повышает его изомеризующую активность. Октановое число катализата увеличивается за счет возрастания в катализате изопарафиновых и ароматических углеводородов. Следует отметить, что содержание ароматических углеводородов в катализате не превышает 25.0% мас., что соответствует нормам, предъявляемым к экологически чистым бензинам.

Литература

1. Peron D.V., Zholobenko V.L., de la Rocha M.R., de Souza M.O., Feris L.A., Marcilio N.R., Ordonsky V.V., Khodakov A.Y. Nickel-Zeolite Composite Catalysts with Metal Nanoparticles Selectively Encapsulated in the Zeolite micropores // *Journal of Materials Science*. – 2019. – V. 54(7). – Pp.5399-5411.
2. Величина Л.М., Барбашин Я.Е., Восмерилов А.В. Влияние рения на физико-химические свойства цеолита типа MFI и динамику его дезактивации в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2020. – №3. – С.229-235.
3. Степанов В.Г., Ионе К.Г. Производство моторных топлив из прямогонных фракций нефтей и газовых конденсатов с применением процесса «Цеоформинг» // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2005. – №6. – С.809-822.
4. Татаркина А.И., Хомяков И.С., Волгина Т.Н. Превращение прямогонных бензинов газового конденсата на модифицированных цеолитных катализаторах // *Инновации в науке*. – 2014. – №29. – С.53-59.
5. Величина Л.М., Восмерилов А.В., Восмерикова Л.Н., Канашевич Д.А. Влияние структурного типа цеолита на его изомеризующую активность в процессе превращения *n*-алканов // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2016. – №8. – С.29-36.
6. Мамедов С.Э., Ахмедова Н.Ф., Мирзалиева С.Э., Мамедова А.З., Ахмедов Э.И., Ширинова С.М. Каталитические свойства биметаллических Zr–Zn-содержащих ультраилы в превращении прямогонной бензиновой фракции // *Баш. хим. ж.* – 2019. – Т.26, №1. – С.54-58.
7. Ерофеев В.И., Хомяков И.С., Егорова Л. А. Получение высокооктановых бензинов из прямогонных бензинов на модифицированных цеолитах // *Теоретические основы химической технологии*. – 2014. – Т.48, №1. – С.77-82.
8. Baerlocher Ch., McCusker L.B., Olson D.H. Atlas of Zeolite Framework Types. – Elsevier Science, 2007. – 404 p.
9. Завалинская И.С., Маликов И.В., Ясьян Ю.П. Превращения прямогонной бензиновой фракции на комбинированных цеолитсодержащих катализаторах

References

1. Peron D.V., Zholobenko V.L., de la Rocha M.R., de Souza M.O., Feris L.A., Marcilio N.R., Ordonsky V.V., Khodakov A.Y. [Nickel-zeolite composite catalysts with metal nanoparticles selectively encapsulated in the zeolite micropores]. *Journal of materials science*, 2019, no.54(7), pp.5399-5411.
2. Velichkina L.M., Barabashin Ya.E., Vosmerikov A.V. *Vliyaniye reniya na fiziko-khimicheskiye svoystva tseolita tipa MFI i dinamiku ego dezaktivatsii v protsesse oblagorashivaniya pryamogonnoi benzinovoi fraktsii nefi* [Influence of rhenium on physicochemical properties of zeolite of MFI type and dynamics of its deactivation in the process of refining of straight-run petrol fraction of oil]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya* [Chemistry of Sustainable Development], 2020, no.3, pp.229-235.
3. Stepanov V. G., Ione K.G. *Proizvodstvo motornykh topliv iz pryamogonnykh fraktsiy neftei i gazovykh kondensatov s primeneniem protsesssa «Tseoformining»* [Production of motor fuels from straight-run oil fractions and gas condensates using the Zeoforming process]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya* [Chemistry of Sustainable Development], 2005, no.6, pp. 809-822.
4. Tatarkina A. I. I., Khomyakov I. S., Volgina T. N. *Prevrashchenie pryamogonnykh benzinov gazovogo kondensata na modifitsirovannykh tseolitnykh katalizatorakh* [Conversion of straight-run gasoline gas condensate on modified zeolite catalysts]. *Innovatsii v nauke* [Innovations in Science], 2014, no.29, pp.53-59.
5. Velichkina L.M., Vosmerikov A.V., Vosmerikova L.N., Kanashevich D.A. *Vliyaniye strukturnogo tipa tseolita na ego izomerizuyushuyu aktivnost v protsesse prevrascheniya n-alkanov* [The influence of the structural type of zeolite on its isomerizing activity in the process of transformation of *n*-alkanes]. *Neftepererabotka i neftekhiya* [Oil refining and petrochemistry], 2016, no.8. pp.29-36.
6. Mamedov S.E., Akhmedova N.F., Mirzalieva S.E., Mamedova A.Z., Akhmedov E.I., Shirinova S.M. *Kataliticheskiye svoystva bimetallicheskikh Zr–Zn sodershatshchikh ultrasilov v prevratschenii pryamogonnoy benzinovoy fraktsii* [Catalytic properties of bimetallic Zr–Zn-containing ultrasil in the transformation of straight-run gasoline fraction]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2019. vol.26, no.1, pp.54-58.

- рах // Химия и технология топлив и масел. – 2015. – №2. – С.14-17.
10. Muktar B.U., Kolesnikov I.M., Kolesnikov S.I. Reforming of gasoline fraction at a commercial unit // Химия и технология топлив и масел. – 2002. – №5(515). – С.10-11.
11. Ерофеев В.И., Хомяков И.С. Конверсия прямогонных бензинов в высокооктановые бензины на цеолитах типа ZSM-5, модифицированных гетерополисиодинениями Мо // Успехи современного естествознания. – 2015. – №1. – С.1364-1368.
12. Морозов А.Ю., Каратун О.Н. Облагораживание прямогонной бензиновой фракции 75–100 °С Астраханского газового конденсата на пентасилсодержащих катализаторах // Грозненский естественнонаучный бюллетень. – 2018. – Т.3, №6(14). – С.95-101.
13. Хомяков И.С., Боженкова Г.С. Исследование кислотных и каталитических свойств цеолитов типа MFI, модифицированных оксидом лантана, в процессе получения высокооктановых бензинов // Международный научно-исследовательский журнал. – 2017. – №2(56). – С.107-109.
14. Хомяков И.С., Горшков А.М., Герасина Т.А. Процесс получения высокооктановых компонентов моторных топлив из прямогонных бензинов на модифицированных цеолитных катализаторах // Химия и технология топлив и масел. – 2017. – №4. – С.8-11.
15. Мамедов С.Э., Ахмедова Х.В., Ахмедова Н.Ф., Дадашева С.С., Ахмедов Э.И. Превращения прямогонной бензиновой фракции на высококремнеземном цеолите, модифицированном галлием и цирконием // Химия и технология топлив и масел. – 2016. – №3. – С.28-30.
16. Мамедов С.Э., Ахмедова Н.Ф., Мирзалиева С.Э., Мамедова А.З., Ахмедов Э.И. Исследование свойств биметаллических Cu–Zr-содержащих пентасилов в облагораживании прямогонной бензиновой фракции // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2019. – №4. – С.8-10.
17. Tian HF, Yang X, Tian HZ, Zha F, Guo XJ et al. Realization of rapid synthesis of H-ZSM-5 zeolite by seed-assisted method for aromatization reactions of methanol or methane // Canadian Journal of Chemistry. – 2021. – V.99(11). – Pp.874-880.
7. Erofeev V.I., Khomyakov I.S., Egorova L.A. *Poluchenie vysokooktanovykh benzinov iz pryamogonnykh benzinov na modifitsirovannykh tseolitakh* [Production of high-octane gasolines from straight-run gasolines on modified zeolites]. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoy tekhnologii* [Theoretical foundations of chemical technology], 2014, vol.48, no.1, pp.77-82.
8. Baerlocher Ch., McCusker L.B., Olson D.H. Atlas of Zeolite Framework Types. Elsevier Science, 2007, 404 p.
9. Zavalinskaya I.S., Malikov I.V., Yasyan Y.P. [Conversion of Straight-Run Gasoline Fraction on Combined Zeolite-Containing Catalysts]. *Chemistry and technology of fuels and oils*, 2015, vol.51, no.2, pp.154-159.
10. Ul'd Muktar B., Kolesnikov I.M., Kolesnikov S.I. [Characteristics of reforming of the naphtha cut in an industrial plant]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2002, vol.38, №5, pp.293-295.
11. Erofeev V. I., Khomyakov I. S. *Konversiya pryamogonnykh benzinov v vysokooktanovye benziny na tseolitakh tipa ZSM-5, modifitsirovannykh geteropolisoedineniyami Mo* [Conversion of straight-run gasoline into high-octane gasoline on zeolites of ZSM-5 type modified with Mo heteropoly compounds]. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya* [Successes of Modern Natural Science], 2015, no.1, pp.1364-1368.
12. Morozov A.Y., Karatun O.N. *Oblagorazhivanie pryamogonnoy benzinovoy fraktsii 75–100 °C Astrachanskogo gazovogo kondensata na pentasilsoedershaschikh katalizatorakh* [Dehydration of straight-run gasoline fraction of 75–100 °C Astrakhan gas condensate on pentasil-containing catalysts]. *Groznyy estestvenno-nauchnyy bulletin* [Grozny Natural Science Bulletin], 2018, vol.3, no.6(14), pp.95-101.
13. Khomyakov I.S., Bozhenkova G.S. *Issledovanie kislotnykh i kataliticheskikh svoystv tseolitov tipa MFI, modifitsirovannykh oksidom lantana, v protsesse polucheniya vykooktanovykh benzinov* [Study of acid and catalytic properties of MFI type zeolites modified with lanthanum oxide in the process of obtaining high-octane gasoline]. *Internatsionalnyi nauchno-issledovatel'skiy zhurnal* [International Scientific Research Journal], 2017, no.2(56), pp.107-109.
14. Khomyakov I. S., Gorshkov A. M., Gerasina T. A. [Process of Producing High-Octane Motor Fuel Components from Straight-Run Gasolines on Modified Zeolite Catalysts]. *Chemistry and technology of fuels and oils*, 2017, vol.53, no.4, pp.464-469.
15. Mamedov S.E., Akhmedova Ch.V., Akhmedova N.F., Dadasheva S.S., Akhmedov E.I. [Transformation of Straight-Run Gasoline Fraction on High-Silica Zeolite Modified by Gallium and Zirconium]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2016, vol.52, no.3, pp.280-284.
16. Mamedov S.E., Akhmedova N.F., Mirzalieva S.E., Mamedova A.Z., Akhmedov E.I. *Issledovaniye svoystv bimetallicheskh Cu–Zn-soderzhaschikh pentasilov v oblagorazhivani pryamogonnoy benzinovoy fraktsii* [Study of the properties of bimetallic Cu–Zr-containing pentasils in the refining of straight-run gasoline fraction]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2019, no.4, pp.8-10.
17. Tian HF, Yang X, Tian HZ, Zha F, Guo XJ et al. [Realization of rapid synthesis of H-ZSM-5 zeolite by seed-assisted method for aromatization reactions of methanol or methane]. *Canadian Journal of Chemistry*, 2021, no.99(11), pp.874-880.

И. Н. Куляшова (к.т.н., доц.), С. С. Григорьева (асп.), Н. В. Ермолаева (студ.),
А. Д. Афонина (студ.), К. М. Бабанкина (студ.)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ АКРИЛАМИДА ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЛИГНОСУЛЬФОНАТНОГО РЕАГЕНТА

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра физической и органической химии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: irina-0472@yandex.ru

I. N. Kulyashova, S. S. Grigorieva, N. V. Ermolaeva, A. D. Afonina, K. M. Babankina

SYNTHESIS AND STUDY OF ACRYLAMIDE BASED ADDITIVE FOR MODIFICATION OF LIGNOSULFONATE REAGENT

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: irina-0472@yandex.ru

Синтезом акриламида с формалином в присутствии яблочной кислоты получен модификатор для лигносульфонатного реагента, эффективно регулирующего параметры бурового раствора. Определены оптимальные условия синтеза модификатора путем варьирования соотношения исходных компонентов, температурного и временного параметров. Применением метода высокоэффективной жидкостной хроматографии и на основании анализа двумерных корреляционных гомо- и гетероядерных спектров $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ HSQC, $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ HMBC, $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ COSY, $\{^1\text{H}, ^{15}\text{N}\}$ HMBC, интегральных интенсивностей в спектрах ЯМР ^1H , а также масс-спектров экспериментального образца синтезированной добавки установлены состав и строение полученного соединения. Определение оптимальных соотношений компонентов процесса получения модифицированного лигносульфонатного реагента проведено с применением метода математического моделирования с использованием программного комплекса STATISTICA 12. При получении композиции на основе лигносульфоната натрия и синтезированного модификатора соотношение компонентов составило 50:50 % мас. (по абсолютно сухому веществу). Исследована возможность синтезированной добавки и модифицированного лигносульфонатного реагента эффективно снижать показатель фильтрации глинистого бурового раствора в условиях высоких температур (до 180 °C).

Ключевые слова: акриламид; глинистый раствор; лигносульфонат натрия; математическое моделирование; метод высокоэффективной жидкостной хроматографии; модифицирование; показатель фильтрации; реологические свойства; формалин; яблочная кислота.

The article is devoted to the consideration of a method for obtaining a modified lignosulfonate reagent that effectively regulates the parameters of the drilling mud. The purpose of this work was to obtain a modifier by synthesizing acrylamide with formalin in the presence of malic acid, followed by the creation of a composition with sodium lignosulfonate. The optimal conditions for the synthesis of the modifier are determined by varying the ratio of the initial components, temperature and time parameters. Using the method of high-performance liquid chromatography and based on the analysis of two-dimensional correlation homo- and heteronuclear spectra $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ HSQC, $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ HMBC, $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ COSY, $\{^1\text{H}, ^{15}\text{N}\}$ HMBC, integral intensities in ^1H NMR spectra, as well as mass spectra of an experimental sample of the synthesized additive the composition and structure of the resulting compound have been established. The determination of the optimal ratios of the components of the process of obtaining a modified lignosulfonate reagent was carried out using the method of mathematical modeling using the STATISTICA 12 software package. When preparing a composition based on sodium lignosulfonate and a synthesized modifier, the component ratio was 50:50 % by weight (for absolutely dry matter). The possibility of a synthesized additive and a modified lignosulfonate reagent to effectively reduce the filtration rate of clay drilling mud at high temperatures (up to 180 °C) has been investigated.

Key words: acrylamide; clay solution; filtration index; formalin; high-performance liquid chromatography method; malic acid; mathematical modeling; modification; rheological properties; sodium lignosulfonate.

Дата поступления 14.09.24

При строительстве нефтяной скважины ключевую роль в обеспечении эффективности и безопасности бурения скважин выполняют буровые растворы. Сохранение продуктивности коллектора, отсутствие аварийных ситуаций и избежание геологических осложнений, обеспечивается за счет правильно подобранного состава, а также комбинации свойств используемых реагентов ¹.

Одним из наиболее распространенных типов буровых реагентов являются реагенты на основе лигносульфоната натрия – побочного продукта, образующегося в процессе производства целлюлозы из древесины методом сульфитной варки ². Лигносульфонаты натрия представляют собой полиароматические полиэлектролиты с ветвистой структурой, растворимые в воде и обладающие свойствами, способствующими снижению поверхностного натяжения и структурированию глинистого бурового раствора ³.

Гидрофильность лигносульфонатов обеспечивается за счет наличия анионных сульфонатных и карбоксилатных групп, а при повышенном pH – фенольных и гидроксильных групп. Противоионами являются ионы натрия, кальция и магния, образующиеся в процессе варки целлюлозы и ускоряющие диссоциацию в водном растворе. Лигносульфонаты являются полидисперсными объектами вследствие разнообразия их молекулярных масс ^{4, 5}.

Для создания реагента, способного эффективно регулировать параметры буровых растворов, лигносульфонаты подвергаются различным методам модификации, включая введение дополнительных соединений в их состав ⁶.

В настоящее время активно разрабатываются современные методы модифицирования на основе введения в состав лигносульфоната синтезированных полимерных модификаторов.

Является перспективным рассмотрение соединений, полученных синтезом акриламида, формалина и карбоновых кислот с образованием дополнительных функциональных групп, что способствует использованию их как модифицирующих агентов для получения лигносульфонатных реагентов.

В этой связи, целью данной работы являлась разработка способа модифицирования лигносульфоната натрия продуктом поликонденсации акриламида с формалином в присутствии яблочной кислоты для получения эффективного реагента бурового раствора.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования были выбраны: лигносульфонат натрия СТО 8418-022-2010 (производитель ОАО «Сясьский ЦБК») с массовой долей сухих веществ – 50%; формалин

технический ГОСТ 1625-2016 с массовой долей формальдегида – 36.5%; кислота яблочная моногидрат ГОСТ 32748-2014 с содержанием яблочной кислоты моногидрата 99–0%; гидрохинон (парадиоксибензол) ГОСТ 19627-74 с массовой долей гидрохинона – 99.0%.

Получение модифицированного лигносульфонатного реагента осуществляли на лабораторной установке периодического действия (рис. 1).

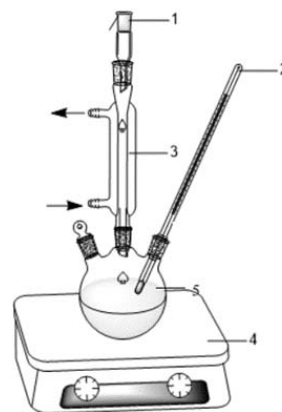


Рис. 1. Лабораторная установка получения модифицированного лигносульфонатного реагента: 1 – хлоркальциевая трубка; 2 – термометр; 3 – обратный холодильник; 4 – механическая мешалка с нагревательным элементом; 5 – круглодонная трехгорлая колба

Для получения синтезированного модификатора в трехгорлую колбу загружали 7.1 г (0.1 моль) акриламида, 0.003 г гидрохинона и 11.2 г (0.1 моль) формалина. Затем добавляли 13.4 г (0.1 моль) яблочной кислоты. Синтез проводили при постоянном перемешивании, температура 60–90 °С, время реакции 5 ч ^{7, 8}.

Затем в реакционную массу полученного модификатора при постепенном перемешивании вводили 55 г 50%-го водного раствора лигносульфоната натрия (в пересчете на абсолютно сухое вещество). Реакционную массу выдерживали при постоянном перемешивании при температуре 60 °С в течение 2 ч. Полученный продукт представлял собой однородную темноокрашенную массу, которую высушивали в сушильном шкафу при температуре 100 ± 5 °С.

Состав синтезированного модификатора устанавливали методом ВЭЖХ на хроматографе Shimadzu LC-20 (Япония) со спектрофотометрическим диодно-матричным детектором. В качестве подвижной фазы использовался элюент состава: ацетонитрил : 0.1М водный раствор уксусной кислоты = 5 : 95 (% об.), скорость потока 1 мл/мин. Через определенные промежутки времени (0, 10, 20 и т.д. минут) из реакционной смеси осуществляли отбор проб, которые анализировались методом ВЭЖХ.

На основании анализа двумерных корреляционных гомо- и гетероядерных спектров $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ HSQC, $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ HMBC, $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ COSY, $\{^1\text{H}, ^{15}\text{N}\}$ HMBC, интегральных интенсивностей в спектрах ЯМР ^1H , а также масс-спектров экспериментального образца синтезированной добавки, выведено строение полученного соединения.

Определение оптимальных соотношений компонентов синтезированного модификатора и лигносульфонатного реагента проведено методом математического моделирования с использованием программного комплекса STATISTICA 12^{9, 10}. В качестве отклика рассматривали показатель фильтрации глинистого раствора при введении 1% мас. навески синтезированного модификатора и модифицированного лигносульфонатного реагента.

Показатель фильтрации бурового раствора до и после введения исследуемых образцов определяли согласно РД 39-00147001-773-2004 «Методика контроля параметров буровых растворов».

Результаты и их обсуждение

Процесс получения синтезированного модификатора заключался в проведении процесса поликонденсации акриламида с формалином в присутствии яблочной кислоты. На этапе загрузки исходных компонентов в реакционную массу загружали гидрохин для предотвращения полимеризации акриламида. Для предотвращения нежелательной реакции между аминогруппой акриламида и карбоксильной группой оксикислот раствор подщелачивали 40%-ным раствором гидроксида натрия до pH = 8.

Присутствие яблочной кислоты катализирует процесс поликонденсации, а также обеспечивает синергетический эффект, результатом которого является получение реагента, способного эффективно снижать показатель фильтрации с сохранением способности снижать условную вязкость глинистого бурового раствора.

В процессе работы варьировались следующие параметры: количество формалина от 5.6 до 11.2 г; последовательность подщелачивания гид-

роксидом натрия (в начале и в конце синтеза); температура синтеза от 60 до 90 °С; время процесса от 3 до 5 ч (табл. 1). Из табл. 1 видно, что оптимальными условиями являются: соотношение исходных компонентов: 7.1 г (0.1 моль) акриламида:11.2 г (0.1 моль) формалина:13.4 (0.1 моль) яблочной кислоты, подщелачивание в начале синтеза до pH = 8.03, температура 90 °С и время процесса – 5 ч (опыт №1).

Анализ хроматограмм реакционной смеси модификатора показал, что по мере увеличения времени поликонденсации (отбор через 10 и 180 мин) наблюдается появление новых пиков, особенно пика 4, что свидетельствует о динамике накопления новых продуктов, в том числе синтезированного модификатора (рис. 2).

Для установления структуры основного компонента образца синтезированного модификатора на основе акриламида и формалина в присутствии яблочной кислоты в DMSO-*d*₆ были зарегистрированы спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ^1H , ^{13}C и проведен анализ двумерные корреляционные спектры $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ HSQC, $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ HMBC, $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ COSY, $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ NOESY, $\{^1\text{H}, ^{15}\text{N}\}$ HMBC и LC-MS.

В спектрах ЯМР ^{13}C наблюдаются сигналы углерода одного приазотного углерода -CH₂-N (δ_{C} 43.84), двух атомов углерода двойной связи (δ_{C} 126.54, 131.98) и амидного карбонила (δ_{C} 165.49).

В спектре ЯМР ^1H наблюдаются сигналы метиленового фрагмента CH₂-N при 4.61 м.д., характерные сигналы терминального алкена (с конечной двойной связью) (5.68, 6.20 и 6.32 м.д.) и интенсивного уширенного синглета протона амида при 8.82 м.д. Сигнал азота в спектре $\{^1\text{H}, ^{15}\text{N}\}$ HMBC проявляется при 124.72 м.д., который коррелирует с протоном при 8.82 м.д.

Сигнал азота в спектре $\{^1\text{H}, ^{15}\text{N}\}$ HMBC проявляется при 124.72 м.д., который коррелирует с протоном при 8.82 м.д.

Масс-спектр представлен пиками ионов (M+H)⁺, (M+Na)⁺, (M+K)⁺ и (2M+Na)⁺. Молекулярная масса соединения соответствует 154 а.е.м.

Таблица 1

Условия проведения синтеза модификатора

№	АА, г	Ф, г	Г, г	ЯК, г	Время, ч	Темп, °С	NaOH, 40%, мл	pH	УВ, с	ПФ, см ³ /30 мин
1	7.1	11.2	0.22	13.4	5	90	19	8.03	48	8
2	7.1	11.2	0.22	13.4	3	90	19	в нач. 5.63	49	10
								в кон. 8.3		
3	7.1	11.2	0.22	13.4	5	90	-	2.36	52	15
4	7.1	11.2	0.22	13.4	5	60	-	2.33	52	16
5	7.1	5.6	0.22	13.4	5	90	15	8.04	50	12

АА – акриламид; Ф – формалин; ГХ – гидрохин; ЯК – яблочная кислота; УВ – условная вязкость; ПФ – показатель фильтрации

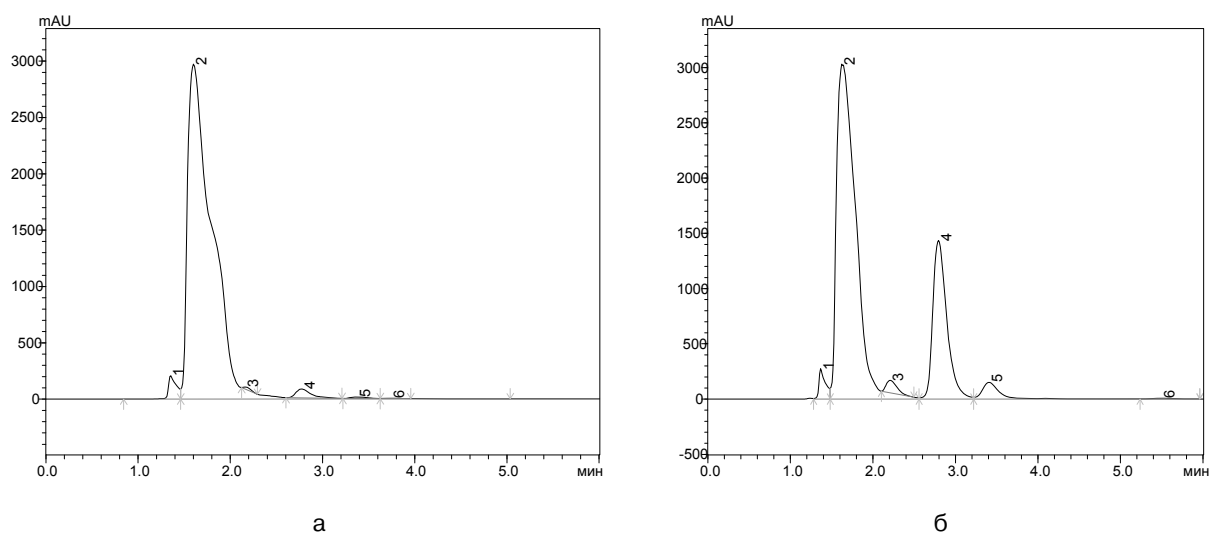


Рис. 2. Хроматограммы проб реакционной смеси, отобранных через определенные промежутки времени: а – реакционная смесь отобрана через 10 мин; б – реакционная смесь отобрана через 180 мин

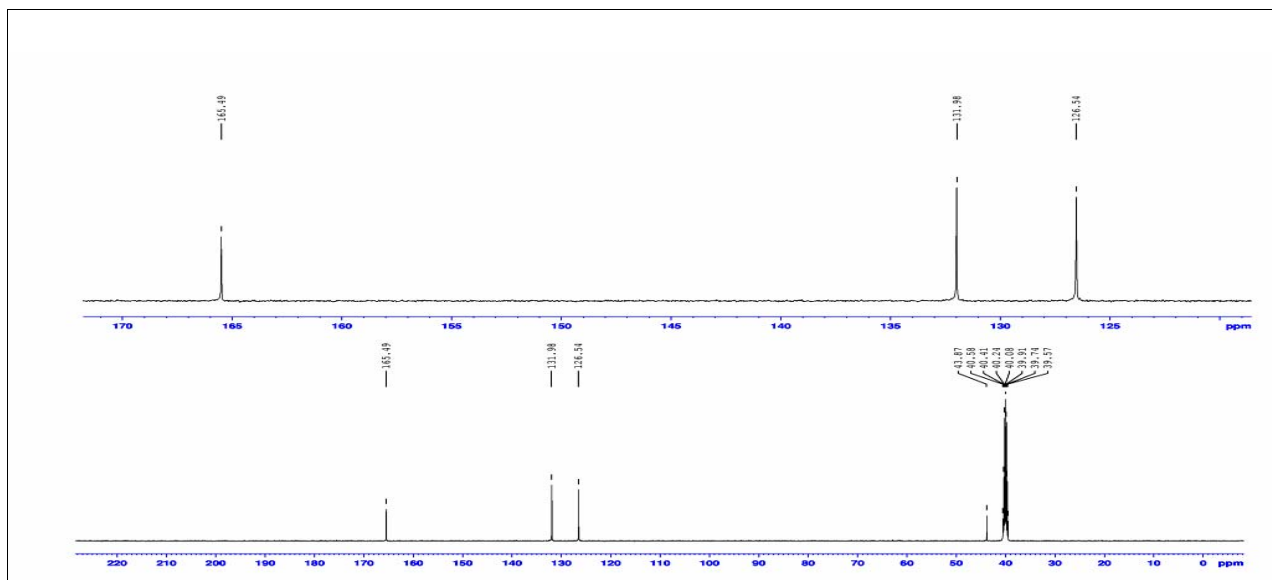


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{13}C образца синтезированного модификатора (АА–ЯК– CH_2O) в $\text{DMSO-}d_6$

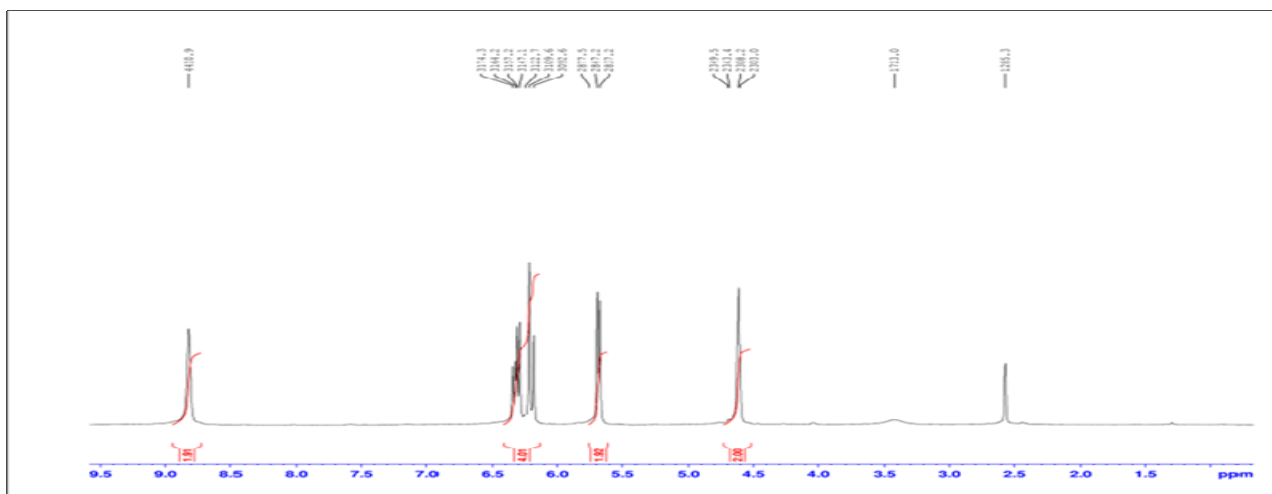


Рис. 4. Спектр ЯМР ^1H образца синтезированного модификатора (АА–МЯК) в $\text{DMSO-}d_6$

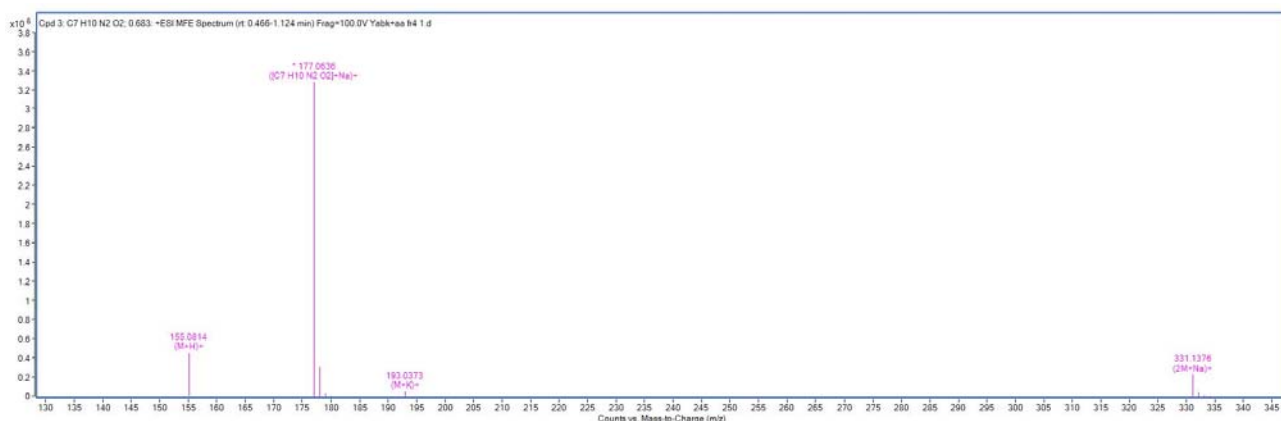


Рис. 5. Масс-спектр положительных ионов образца синтезированного модификатора (АА–ЯК–СН₂О) в условиях ионизации электрораспылением

Анализ двумерных корреляционных гомо- и гетероядерных спектров $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ HSQC, $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ HMBC, $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ COSY, $\{^1\text{H}, ^{15}\text{N}\}$ HMBC, интегральных интенсивностей в спектрах ЯМР ^1H , а также масс-спектра позволяет делать вывод о наличии о строении соединения (рис. 6).

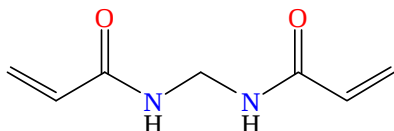


Рис. 6. Предположительная структура синтезированного модификатора

При получении модифицированного лигносульфонатного реагента варьировали соотношения лигносульфоната натрия и синтезированного модификатора (по массе абсолютно сухих веществ), % мас. в соотношении: 25:50; 50:50; 75:50.

Определение оптимальных соотношений синтезированного модификатора и лигносульфоната натрия (% мас.) установлено на основе экспериментальных данных с применением метода математического моделирования при помощи программного комплекса STATISTICA 12^{9, 10}. В качестве отклика рассматривали показатель фильтрации глинистого раствора при введении 1% мас. навески синтезированного модификатора и лигносульфоната натрия. По результатам эксперимента проведена математическая обработка данных, представленных на рис. 7. Как видно из рис. 7, оптимальное соотношение в % мас. синтезированного модификатора (АА–ЯК–СН₂О) и лигносульфоната натрия (ЛС–Na) составляет 50:50 (по абсолютно сухому веществу).

Разработанный способ модифицирования лигносульфоната позволяет получить реагент, способный эффективно снижать показатель фильтрации глинистого раствора в условиях повышенных температур (до 180 °С).

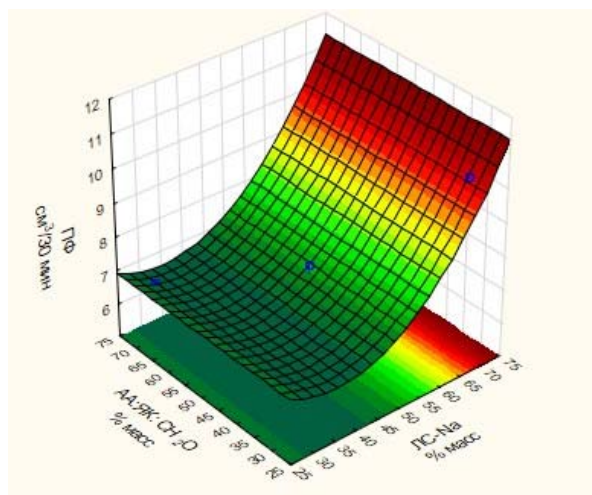


Рис. 7. Зависимость показателя фильтрации от соотношения % мас. синтезированного модификатора (АА–ЯК–СН₂О) и лигносульфоната натрия (ЛС–Na)

Для определения эффективности снижения показателя фильтрации (ПФ) бурового раствора до и после введения реагента в условиях повышенных температур в качестве исходного использован глинистый раствор (ИГР), приготовленный из Серпуховского глинопорошка марки ПБМВ с ПФ=26 см³/30 мин (рис. 8).

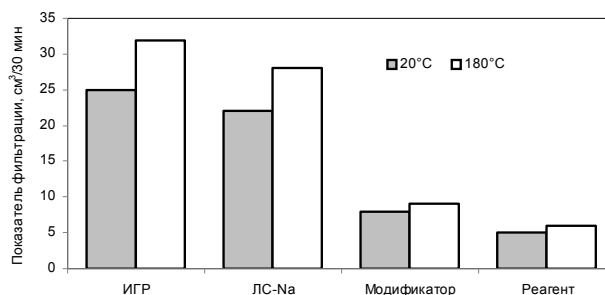


Рис. 8. Определение показателей фильтрации глинистого раствора при введении 1.0% мас. навески исследуемых реагентов в диапазоне температур от 20 до 180 °С

На основании результатов (рис. 8) установлено, что при введении в глинистый буровой рас-

товор модифицированный лигносульфонатный реагент наиболее эффективно снижает показатель фильтрации – до 5 см³/30 мин по сравнению с синтезированным модификатором (8 см³/30 мин)

и исходным лигносульфонатом натрия (22 см³/30 мин), причем эффективность снижения показателя фильтрации сохраняется и в условиях повышенных температур.

Литература

1. Гаврилов Б.М. Лигно-полимерные реагенты для буровых растворов. – Краснодар: Просвещение Юг, 2004. – 398 с.
2. Иванов Ю.С., Никандров А.Б., Кузнецов А.Г. Производство сульфатной целлюлозы. Ч.1. – СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2017. – 77с.
3. Федина Р.А., Бадикова А.Д., Мустафин А.Г., Удалова Е.А., Куляшова И.Н., Дубовцев Д.А. Исследование молекулярно массового распределения в лигносульфонатных буровых реагентах методами ВЭЖХ // Баш. хим. ж. – 2019. – Т.26, № 1. – С.62-69.
4. Kulyashova I.N., Safina A.R., Badikova A.D., Kireeva D.R., Bejan D.I. Determination of the optimum conditions for synthesis of modifying additive based on acrylamide and citric acid with the aim of obtaining a lignosulfonate reagent for drilling fluids // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2022. – V.58, №5. – Pp.802-808.
5. Kulyashova I.N., Sidel'nikov A.V., Badikova A.D., Safina A.R., Mustafin A.G. Investigation of the physicochemical relationships of the production of a polyelectrolyte complex based on polydiallyldimethylammonium chloride and sodium lignosulfonate as an effective inhibitor of salt deposits // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2022. – V.58, №5. – Pp.795-801.
6. Боголицын К.Г., Аксенов А.С., Паламарчук И.А., Бойцова Т.А. Модификация лигносульфонатов и оценка возможности их комплексообразования с хитозаном // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2012. – №1(325). – С.80-87.
7. Гуломова И.Б., Мухамадиев М.Г. Мономеры и полимеры на основе природных оксикислот и акриламида // Universum: Химия и биология. – 2017. – №2(32).
8. Куляшова И.Н., Бадикова А.Д., Сидельников А.В., Жирнова Е.Д. Полиэлектrolитный комплекс на основе природного и синтетического полимеров – реагент для буровых растворов // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2022. – №4(138). – С.49-53.
9. Косых А.В. Использование пакета прикладных программ «STATISTICA» для оптимизации технологии производства ячеистых бетонов с комплексной добавкой // Системы. Методы. Технологии. – 2013. – №2. – С.132-136.
10. Боровиков В.П. Statistica. Искусство анализа данных на компьютере. – СПб.: Питер, 2003. – 688 с.

References

1. Gavrilov B.M. *Ligno-polimernyye reagenty dlya burovyykh rastvorov* [Ligno-polymer reagents for drilling fluids]. Krasnodar, Prosveshcheniye Yug Publ., 2004, 398 p.
2. Ivanov Yu.S., Nikandrov A.B., Kuznetsov A.G. *Proizvodstvo sul'fatnoy tsellyulozy. Ch.1.* [Production of sulphate cellulose. Part 1]. St. Petersburg, VSHT SPbGUPTD Publ., 2017, 77 p.
3. Fedina R.A., Badikova A.D., Mustafin A.G., Udalova E.A., Kulyashova I.N., Dubovtsev D.A. *Issledovaniye molekulyarno-massovogo raspredeleniya v lignosul'fonatnykh burovyykh reagentakh metodami VEZHKH* [Study of molecular weight distribution in lignosulfonate drilling reagents using HPLC methods]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2019, vol.26, no.1, pp.62-69.
4. Kulyashova I.N., Safina A.R., Badikova A.D., Kireeva D.R., Bejan D.I. [Determination of the optimum conditions for synthesis of modifying additive based on acrylamide and citric acid with the aim of obtaining a lignosulfonate reagent for drilling fluids]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2022, vol. 58, no.5, pp.802-808.
5. Kulyashova I.N., Sidel'nikov A.V., Badikova A.D., Safina A.R., Mustafin A.G. [Investigation of the physicochemical relationships of the production of a polyelectrolyte complex based on polydiallyldimethylammonium chloride and sodium lignosulfonate as an effective inhibitor of salt deposits]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2022, vol.58, no.5, pp.795-801.
6. Bogolitsyn K.G., Aksenov A.S., Palamarchuk I.A., Boytsova T.A. *Modifikatsiya lignosul'fonatov i otsenka vozmozhnosti ikh kompleksoobrazovaniya s khitozanom* [Modification of lignosulfonates and assessment of the possibility of their complexation with chitosan]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Lesnoy zhurnal* [News of higher educational institutions. Forest Journal], 2012, no.1 (325), pp.80-87.
7. Gulomova I.B., Mukhamadiev M.G. *Monomery i polimery na osnove prirodnnykh oksikislot i akrilamida* [Monomers and polymers based on natural hydroxy acids and acrylamide]. *Universum: Khimiya i biologiya* [Universum: Chemistry and biology], 2017, no.2(32).
8. Kulyashova I.N., Badikova A.D., Sidel'nikov A.V., Zhirnova E.D. *Polielektrolitnyi kompleks na osnove prirodnogo i sinteticheskogo polimerov – reagent dlya burovyykh rastvorov* [Polyelectrolyte complex based on natural and synthetic polymers – a reagent for drilling fluids]. *Problemy sbora, podgotovki i transporta nefi i nefteproduktov* [Problems of collection, preparation and transport of oil and petroleum products], 2022, no.4(138), pp.74-84.
9. Kosykh A.V. *Ispol'zovanie paketa prikladnykh programm «STATISTICA» dlya optimizatsii tekhnologii proizvodstva yacheistykh betonov s kompleksnoy dobavkoy* [Using the application software package «STATISTICA» to optimize the production technology of cellular concrete with a complex additive]. *Sistemy. Metody. Tekhnologii* [Systems. Methods. Technologies], 2013, no.2, pp.132-136.
10. Borovikov V.P. *Statistica. Iskustvo analiza dannykh na komp'yutere* [Statistics. The art of data analysis on a computer]. Saint-Petersburg, Piter Publ., 2003, 688 p.

С. Т. Рустамов (к.х.н., докторант), Ч. К. Расулов (д.х.н., проф., зав.лаб.),
М. В. Нагиева (к.х.н., в.н.с.)

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛОВ

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования Азербайджанской Республики,
лаборатория «Химия и технология циклоалкилфенолов»
Республика Азербайджан, AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: rchk49@mail.ru

S. T. Rustamov, Ch. Q. Rasulov, M. V. Naghiyeva

SYNTHESIS, PROPERTIES AND ANTIOXIDANT ACTIVITY OF HINDERED PHENOLS

Y. H. Mamedaliyev's Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education
30, Khojaly ave., AZ 1025, Baku, Republic of Azerbaijan; e-mail: rchk49@mail.ru

Среди широкого разнообразия фенолов особое место занимают пространственно-затрудненные фенолы, содержащие в своем составе объемные заместители в *о*- и *п*-положениях. Такие соединения обладают рядом ценных свойств, которые создают хорошие предпосылки для их широкого использования в различных сферах производственной деятельности. В обзоре рассмотрены основные закономерности получения стерически затрудненных фенолов, основные методы их получения, а также их антиоксидантная активность.

Ключевые слова: антиоксидантная активность; биологически активные соединения; пространственно-затрудненные фенолы; стабилизаторы; фенолы.

Стерически затрудненные фенолы относятся к очень важному классу органических соединений, обладающих рядом ценных свойств и находящих широкое применение в нефтехимическом и органическом синтезе. Одноатомные фенолы, различающиеся стерической затрудненностью фенольного (СЗФ) фрагмента и характером замещения в положении 4, являются типичными разрывателями цепи антиоксидантов для товарных и технических пластмасс¹. Они использовались в качестве стабилизаторов обработки при температурах до 300 °С, например, в полиолефинах. При технологической стабилизации их чаще всего комбинируют с устойчивыми к гидролизу фосфитами (вторичными антиоксидантами). Другая основная область применения – долговременная

Among the wide variety of phenols, a special place is occupied by sterically hindered phenols containing bulky substituents in the *o*- and *p*-positions. Such compounds have a number of valuable properties that create good preconditions for their widespread use in various fields of industrial activity. In this work, we examined the main principles of obtaining sterically hindered phenols, the main methods for their preparation, as well as their antioxidant activity

Key words: antioxidant activity; biologically active compounds; phenols; stabilizers; sterically hindered phenols.

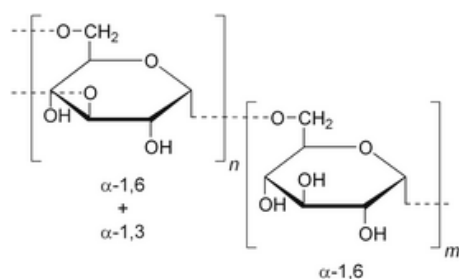
стабилизация пластмасс. В этом случае фенолы сочетаются с фотоантиоксидантами (стабилизаторами затрудненных аминов, НАС) и поглотителями УФ-излучения (светостабилизаторами). Уровень концентрации фенолов, добавляемых в пластмассы, обычно составляет от 250 до 3000 частей на миллион, в зависимости от характера и ожидаемого срока службы полимерной подложки. Подобные уровни концентрации фенолов используются для стабилизации переработанных пластмасс. Разрешенные уровни для пластмасс, контактирующих с пищевыми продуктами, регулируются административно.

Таким образом, СЗФ обладают рядом важных свойств, среди которых особо следует выделить их антиоксидантные свойства. Так, в работе² рассмотрена зависимость антиоксидантной

Дата поступления 28.07.24

активности фенольных антиоксидантов (ФОН) от их структуры. Представлены экспериментальные данные по реакционной способности PhOH и образующихся из них фенокисльных радикалов (PhO). Приведены корреляционные отношения, позволяющие оценить константы скорости элементарных стадий для тех случаев, когда экспериментальные данные отсутствуют. Представлен кинетический анализ ингибированного автоокисления полиолефинов как с учетом, так и без учета вторичных реакций для некоторых вариантов реакционной схемы. Получены аналитические выражения, из которых можно рассчитать основные параметры процесса. Показано, что различия в антиоксидантной активности обусловлены главным образом разным вкладом вторичных реакций.

В работе ³ описан новый синтез ковалентно связанных конъюгатов декстрана и пространственно-затрудненного фенола.



декстран

Обсуждены некоторые особенности процедуры синтеза. Конъюгаты были исследованы как полимерные формы антиоксидантов и изучена их радикальная активность в реакции с дифенилпикрилгидразилом. Установлено, что радикальная активность конъюгатов примерно в три раза выше по сравнению со смесью пространственно-затрудненного фенола и декстрана.

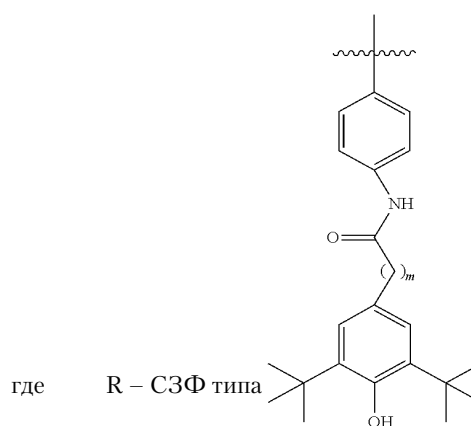
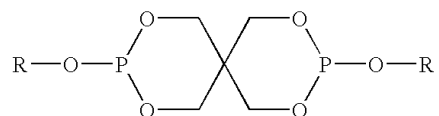
Исследование антирадикальной активности пространственно-затрудненных конъюгатов фенолов с декстраном проводили в воде и водно-диоксановых смесях с использованием натриевой соли 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилсульфоновой кислоты (ДФПГ-SO₃Na) ⁴. Высказано предположение, что механизм реакции включает стадию одноэлектронного перехода. Установлено, что константы скорости реакции ДФПГ-SO₃Na с конъюгатами выше, чем с низкомолекулярной моделью. Одной из возможных причин полученных данных может быть тот факт, что гидратная оболочка декстрана стабилизирует катион-радикальный интермедиат в случае конъюгатов лучше, чем объемная вода.

В работе ⁵ синтезированы новые многофункциональные антиоксиданты на основе карбокси- и сульфобетаинов с пространственно-затрудненными

фенольными фрагментами. Антиоксидантная способность соединений, определенная в реакциях их окисления электрогенерированным бромом, сравнивается с таковой аскорбиновой кислоты и ионола.

Синтезированы производные салицилового альдегида, содержащие пространственно затрудненные фенольные фрагменты ⁶. Полученные соединения способны обеспечить защиту от УФ-излучения.

Стерически затрудненные соединения на основе фенола и фосфита, имеющие нижеприведенную структурную формулу, описаны в патенте ⁷.



Показано их применение в качестве антиоксидантов в широком диапазоне материалов, включая, помимо прочего, пищевые продукты, пластмассы, эластомеры, композиты и продукты на основе нефти.

В другом патенте ⁸ показан способ синтеза пространственно-затрудненных полимерных антиоксидантов на основе антиоксидантных мономеров фенольного типа. Способ включает полимеризацию и алкилирование фенолсодержащего мономера с получением пространственно-затрудненного полимерного макромолекулярного антиоксиданта. Это простой, прямой и экономичный процесс синтеза пространственно затрудненных полимерных макромолекулярных антиоксидантов.

Два макромолекулярных антиоксиданта – Р(3,5-ди-*tert*-бутил-4-гидроксикоричная кислота-алт-N-фенилмалеимид) (PCN) и Р(3-бутен-1-ил-3,5-ди-*tert*-малеимид)-бутил-4-гидроксифенилпропионат-алт-N-фенилмалеимид) (PPN) были разработаны и синтезированы методом свободно-радикальной сополимеризации ⁹. Структуру полученных антиоксидантов PCN и PPN охарактеризовали методами инфракрасной спектроскопии.

скопии с преобразованием Фурье, спектроскопии ядерного магнитного резонанса (^1H ЯМР) и гель-проникающей хроматографии. Кроме того, было изучено влияние двух макромолекулярных антиоксидантов на стойкость полиамида 6 (ПА6) к термоокислительному старению. По данным анализа дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического анализа, динамического механического анализа, динамической вязкости и механических свойств ПА6 и его смесей, эти два типа макромолекулярных антиоксидантов защищают молекулярную цепь ПА6 от разрыва, защищают кристаллизацию ПА6 и сохраняют стабильность кристаллической формы ПА6, улучшают энергию активации термического разложения и термическую стабильность ПА6, повышают прочность и эластичность ПА6 и в определенной степени сохраняют механические свойства ПА6 во время старения.

В работе ¹⁰ были использованы два разных подхода для получения исходного 4-амино-3-[2-(4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)этил]-1,2,4-триазол-5-тиона **3**. В первом случае реакция гидразида **1** с сероуглеродом и метилиодидом проходила в этаноле с образованием метилового эфира дитиокарбазиновой кислоты **2** в две стадии в течение 24 ч. Гетероциклизация соединения **2** гидразингидратом приводит к образованию 3-R -4-амино-1,2,4-триазол-5-тиона **3** с выходом 55%. Во втором случае 1,2,4-триазол **3** был получен взаимодействием эквимольных количеств 3-(4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)пропановой кислоты **4** и тиокарбогидразида (схема 1). По литературным данным, этот подход в большинстве случаев предполагает кратковременное плавление исходных реагентов, но в текущем случае даже кратковременный нагрев реакционной смеси выше температуры плавления приводил к разрушению исходной кислоты. Таким образом, реакцию проводили путем кипячения исходных реагентов в пиридине в течение 12 ч, целевой продукт выделяли с выходом 35%.

В патенте ¹¹ предложено использование полимеризуемых антиоксидантов, которые вводят

в полимерные цепи. Для синтеза антиоксидантов использованы пространственно-затрудненные фенолы. Их получают реакцией дизамещенного фенола с соответствующими β или γ ненасыщенными кетонами ряда норборненона при катализе основанием в среде спирта. Полученные фенольные антиоксиданты применяют в синтезе полиолефинов за счет реакции полимеризации α -олефинов или их совместной сополимеризацией или сополимеризацией с диенами в присутствии катализатора Циглера-Натта.

Синтезирован ряд бензотриазолов, циклических амидов и производных пиримидина, содержащих 2,6-ди-*трет*-бутилфенольные фрагменты ¹². Окислительно-восстановительные свойства полученных соединений изучали методом циклической вольтамперометрии на платиновом электроде в ацетонитриле. Потенциалы окисления всех веществ были сопоставимы с потенциалами бутилированного гидрокситолуола (ВНТ). Полученные соединения были проверены на антибактериальную активность, а N-(2-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)-2-оксо-этил)изатин (32 мкг/мл) проявил хорошую активность в отношении *Staphylococcus aureus*.

В работе ¹³ авторы представляют первоначальное исследование различных синтетических путей получения новых полимеризуемых производных *dl*- α -токоферола и стирольного пространственно-затрудненного фенола, которое было стимулировано желанием провести сополимеризацию этих мономеров с α -олефинами на различных металлоцен/метилалюмоксановых каталитических системах. Синтезы 6-гидрокси-2,5,7,8-тетраметил-2-(бут-3-енил)хромана и 5,7,8-триметил-3-(гекс-5-енил)бензофурана-6-ола получали циклоконденсацией триметилгидрохинона (ТМХХ) с 3-метилгепт-1,6-диен-3-олом и 2,7-октадиенолом соответственно. Однако 5,7,8-триметил-3-(гекс-5-енил)бензофурана-6-ол удалось получить только с низкими выходами, и все попытки выделить продукт из его изомеров с раскрытым кольцом не увенчались успехом. Это можно объяснить тем, что реакция ТМХХ с 2,7-октадиенолом привела к

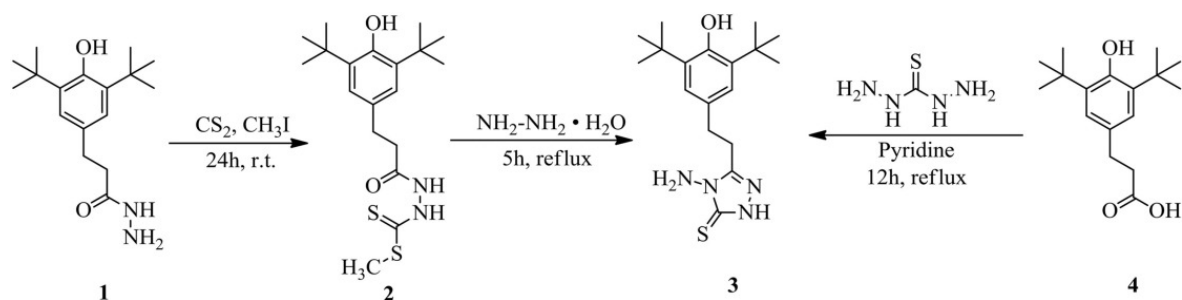
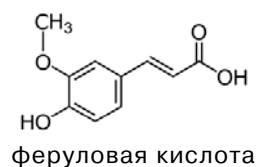


Схема 1. Синтез 4-амино-3-[2-(4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)этил]-1,2,4-триазол-5-тиона

образованию весьма сложной реакционной смеси. Соединение 3,6-гидрокси-2,2,8,9-тетраметил-6-аллилхроман получено из соответствующего аллилхроманоксиэфира перегруппировкой Кляйзена. Кроме того, показаны простые пути синтеза 4-метилена(3,5-ди-*трет*-бутил-4-фенокси)стирола и его триметилсилилированного производного – 4-метилена(3,5-ди-*трет*-бутил-) 4-триметилсилоксифенил)стирола.

Синтезированы многоцелевые лиганды на основе пространственно-затрудненного фенола, содержащие четвертичный аммониевый фрагмент (SHP-nQ)¹⁴. Эти соединения являются ингибиторами холинэстеразы с антиоксидантными свойствами. Ингибирующая селективность в отношении бутирилхолинэстеразы (БухЭ) в 10 раз выше, чем в отношении ацетилхолинэстеразы (АХЭ). IC₅₀ SHP-nQ для БухЭ составляет 20 мкМ. SHP-nQ и их наносистемы проявляют более выраженные антиоксидантные свойства, чем синтетический антиоксидант (затрудненный фенол, бутилированный гидрокситолуол). Эти соединения проявляют низкую гемолитическую активность в отношении эритроцитов человека. Нанотехнологический подход был использован для повышения биодоступности производных SHP-nQ. Для водорастворимого производного SHP-nQ самоорганизующиеся структуры имеют размер, близкий к 100 нм при критической концентрации ассоциации (0.01 М). Были приготовлены смешанные катионные липосомы на основе 1- α -фосфатидилхолина и SHP-nQ диаметром 100 нм. Стабильность, эффективность инкапсуляции и высвобождение из липосом модельного препарата Родамин В зависят от структуры SHP-nQ. Катионные липосомы на основе 1- α -фосфатидилхолина и SHP-3-Q демонстрируют хорошую стабильность во времени (1 год) и замедленное высвобождение (>65 ч). Они являются многообещающими шаблонами для разработки систем доставки МТ-препаратов против болезни Альцгеймера.

Несмотря на высокую антиоксидантную активность, использование природных фенолов в качестве антиоксидантных добавок к полиолефинам ограничено из-за их слабой термостабильности и гидрофильности¹⁵. Авторы работы сообщают об устойчивом химико-ферментативном синтезе возобновляемых липофильных антиоксидантов, специально разработанных для преодоления этих ограничений с использованием встречающейся в природе феруловой кислоты (содержащейся в лигноцеллюлозе) и растительных масел (т.е. лауриновой, пальмитиновой, стеариновой кислот и глицерина) в качестве исходных материалов.



Для адаптации полярности вновь разработанных структур использовался прогнозирующий подход, основанный на параметрах Хансена и Хильдебранда. Было продемонстрировано специфическое сродство липазы В *Candida antarctica* (CAL-B) к глицерину, которое использовалось для эффективного синтеза целевых соединений с выходами в диапазоне от 81 до 87 %. Было обнаружено, что антирадикальная активность, а также способность поглощать радикалы (отдача атома H, кинетика) этих новых полностью биологических добавок превосходят таковые у хорошо зарекомендовавших себя, коммерчески доступных антиоксидантов на основе ископаемых, таких как Irganox 1010® и Irganox 1076®.

Irganox® 1010 представляет собой пентаэритриттетраakis[3-[3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил]пропионат. Это первичный фенольный антиоксидант без запаха и вкуса, стерически затрудненный. Это высокоэффективный, не меняющий цвет, долговременный стабилизатор, который защищает органические материалы, такие как пластмассы, синтетические волокна, эластомеры, от термоокислительной деградации. Он демонстрирует хорошую совместимость, высокую устойчивость к экстракции и низкую летучесть. Irganox® 1010 подходит для полиолефинов и сополимеров олефинов, полиэтилена, полипропилена, полибутена, полиацеталей, полиамидов, полиуретанов, полиэфиров и ПВХ. Также рекомендуется для переработки гомо- и сополимеров стирола, АБС-пластика, синтетического каучука, эластомеров, таких как бутилкаучук (IIR), SBS, SEBS, EPM и EPDM. Рекомендуемый уровень дозировки составляет 0.05–0.1% для полимеров и 0.05–0.4 % для полиолефинов.

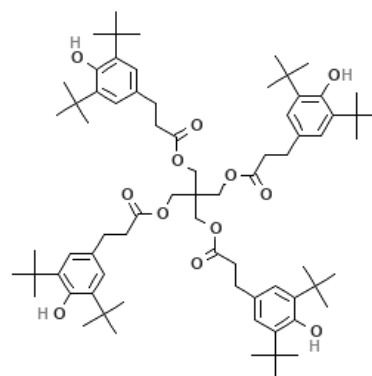


Схема 2. Химическое строение антиоксиданта Irganox® 1010

Irganox® 1076 представляет собой октадецил-3-[3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил]-пропионат. Это высокоэффективный первичный фенольный антиоксидант без запаха, обеспечивающий обработку и долговременную термостабильность. Он обеспечивает светостойкость и превосходное сохранение цвета. Защищает органические субстраты от термоокислительной деградации. Обладает низкой летучестью и высокой устойчивостью к экстракции. Его можно использовать в сочетании с другими добавками, такими как составители (тиоэфиры, фосфиты, фосфониты), светостабилизаторы и другие функциональные стабилизаторы. *Irganox® 1076* подходит для полиолефинов, полиэтилена, полипропилена, полиуретана, полибутена-1, гомо- и сополимеров стирола, конструкционных пластмасс и эластомеров. Рекомендуемый уровень дозировки составляет 0.05–0.2 % для полимера, 0.1–0.4 % для полиолефина и 0.1–0.3 % для гомо- и сополимеров стирола.

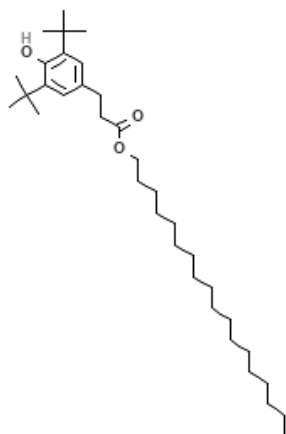


Схема 3. Химическое строение антиоксиданта *Irganox® 1076*

Наконец, их более высокая термическая стабильность ($302 < T_{d5\%} < 311$ °C), установленная с помощью термогравиметрического анализа, в сочетании с их высокой растворимостью и антиоксидантной активностью, делают эти новые устойчивые фенольные смолы очень привлекательной альтернативой нынешним антиоксидантным добавкам на основе ископаемых веществ в полиолефинах.

В патенте ¹⁶ синтезированы соединения, содержащие азотистые и затрудненные фенольные функциональные группы ароматического амина для использования в качестве окислительных стабилизаторов для органических материалов, красок, смазочных материалов, эластомеров и в других приложениях. Раскрытые методы позволяют эффективно синтезировать целевые мономеры и полимеры без использования дорогостоящих катализаторов. Кроме того, показанные способы

можно масштабировать до промышленно полезных количеств. В общем, способы обеспечивают улучшенный, высокоэффективный и экономичный процесс синтеза макромономеров, содержащих азотсодержащую часть, и пространственно затрудненных фенолов и их соответствующих полимеров.

Мономерные антиоксиданты синтезируют этерификацией 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзойной кислоты и 3-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)пропионовой кислоты ненасыщенными жирными спиртами ¹⁷. Антиоксидантную активность оценивают как в процессах купажирования, так и в процессах радикальной прививки. Исследовано влияние длины цепи и фенольной группы на эффективность антиоксидантов. Показано, что эфиры 3-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)пропионовой кислоты обладают значительно более длительным временем индукции. Результаты реакции радикальной прививки показывают, что синтезированные антиоксиданты могут быть успешно привиты к полимерным цепям, а фенольная часть является функциональной после процесса экстракции, в то время как чистые и коммерчески стабилизированные образцы разлагаются мгновенно. Кроме того, для увеличения степени прививки используются различные системы инициаторов. Среди пероксидов MEK, DCP и DHPB может быть более эффективным в увеличении количества антиоксидантов, привитых к полимеру. Также исследуется возможность увеличения содержания трансплантата в присутствии окислительно-восстановительного инициатора. Используя этот подход, можно получить полимерсвязанный антиоксидант с длительной термостабильностью.

Путем модификации аминогруппы реакцией с 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзилацетатом и диазотирования с последующим диазосочетанием с 2,4-ди-*трет*-бутилфенолом синтезированы новые производные сульфаниламидов, содержащие пространственно-затрудненные фенольные фрагменты. Превращением ацетилизированного 4-аминобензолсульфонилхлорида в соответствующий сульфоногидразид и взаимодействием последнего с 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзилацетатом, пространственно-затрудненными гидроксibenзальдегидами получены производные 4-аминобензолсульфонамида по сульфонамидной группе – N-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзил)изатины. Модификация сульфаниламида пространственно-затрудненными фенольными фрагментами значительно повышала антибактериальную активность ¹⁸.

В работе ¹⁹ разработана методика синтеза четвертичных фосфониевых солей с двумя атома-

ми фосфора [P(III) и P(V)] на основе фосфорилированных затрудненных фенолов. Получены стабильные фосфониевые соли, состав и строение которых установлены комплексом химических, физических и физико-химических методов (ЯМР ^1H и ^{31}P , ИК-спектроскопия, элементный и рентгеноструктурный анализ). Полученные фосфониевые соли обладают высокой антимикробной активностью в отношении патогенной и условно-патогенной микрофлоры человека и животных.

Методом циклической вольтамперометрии на платиновом электроде в ацетонитриле изучены окислительно-восстановительные свойства ряда новых производных пирролидина, содержащих пространственно-затрудненный фенольный фрагмент²⁰. Установлено, что полученные производные (3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)-пирролидин-2-карбоновой кислоты необратимо окисляются в две стадии с образованием феноксирадикала. Структурный аналог, не содержащий фенильного фрагмента, в аналогичных условиях в одну стадию необратимо окисляется. Методом ЭПР подтверждено образование стабильного фенокси-радикала из синтезированных (3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)пирролидинов при окислении PbO_2 . Предложено применение синтезированных соединений в качестве антиоксидантов.

Антиоксидантные мономеры на основе норборнена, содержащие стерически затрудненные фенолы биологического происхождения (SHР)-NDF (норборнен дигидроферулат) и NDS (норборнен дигидросинапат) – были успешно получены посредством биокатализа из встречающихся в природе феруловой и синапиновой кислот соответственно в присутствии липазы В *Candida antarctica*²¹. Метатезисную полимеризацию с раскрытием кольца (ROMP) этих мономеров исследовали в зависимости от типа рутениевого катализатора (GI) по сравнению с (HGII) и молярного соотношения мономера к катализатору ($[\text{M}]/[\text{C}]$). Сополимеризация мономера с антиоксидантной функциональностью (NDF или NDS) и неактивного норборнена (N) также проводилась для регулирования количества SHР-групп, присутствующих на единицу веса, и настройки антиоксидантной активности сополимеров. Полидисперсность полученных сополимеров можно было легко улучшить простой промывкой ацетоном, чтобы получить антиоксидантные полимеры с четко определенной структурой. После гидрирования *n*-толуолсульфонилгидразином (*n*-ТТГ) способность к поглощению радикалов полученных насыщенных полимеров оценивали с помощью анализа α,α -дифенил- β -пикрилгидразида (DPPH). Результаты показали, что полимеры, содержащие

SHР синапиновой кислоты, проявляют более высокую антирадикальную активность, чем полимер, содержащий SHР феруловой кислоты. Кроме того, было также показано, что для проявления мощной антиоксидантной активности в сополимерах необходимо лишь небольшое содержание SHР.

Ряд новых мономеров норборнена, содержащих стерически затрудненные фенольные группы, был синтезирован и полимеризован посредством метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP) с использованием катализатора Граббса 3-го поколения (G3'). ROMP демонстрирует кинетику первого порядка, а молярные массы линейно увеличиваются с конверсией мономера, и были получены хорошо контролируемые фенольные затрудненно-функционализированные полинорборнены с соотношением мономера к инициатору до 1000²². Константы скорости первого порядка показывают, что активность ROMP тесно связана со стерическим скоплением мономера норборнена. Антиоксидантное поведение этих затрудненных фенолсодержащих полинорборненов с различными *пара*-мостиковыми боковыми группами в полипропилене (ПП) оценивали путем измерения температуры начала окисления (OOT). Способность этих затрудненных фенолсодержащих норборненов сополимеризоваться посредством ROMP с дициклопентадиеном (DCPD) была использована для ковалентного связывания антиоксидантного фрагмента с полидициклопентадиеновой (PDCPD) смолой, термическое старение которой было исследовано.

С 1947 года пространственно-затрудненный фенол, названный 3-(*трет*-бутил)-4-метоксифенол, (3-*t*-BMP), широко использовался в качестве мощного консервирующего антиоксиданта для пищевой, нефтехимической и фармацевтической упаковки²³, но после экспериментов на животных он был признан канцерогеном для человека. Целью работы²³ было превратить этот канцероген в биобезопасные, биологически активные кумарины с помощью конденсации Пехмана и реакций, стимулируемых тионилхлоридом. Молекулярные структуры синтетических кумаринов были подтверждены различными спектральными приборами, включая FTIR, ^1H и ^{13}C ЯМР. Переменные *in silico*, биобезопасность, противораковые, антиоксидантные и противовоспалительные оценки в отношении этих кумаринов определяются с использованием двух свободных веб-программ, двух нормальных бактериомеров, трех незлокачественных клеточных популяций, шести злокачественных, двух фенотипов свободных радикалов, и три фермента, опосредованных воспалением. Результаты показали, что синтетические кумарины показали хорошие физико-химические свойства и

сходство с лекарственными средствами при компьютерном анализе. Кроме того, несмотря на используемые высокие концентрации, кумарины продемонстрировали профили биобезопасности по отношению к используемым нормальным бактериомерам и доброкачественным клеточным популяциям.

Эффективность различных коммерческих затрудненных фенольных антиоксидантов в работе ²⁴ изучали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для определения времени индукции окисления (ОИТ) растворов антиоксидантов в сквалане. Было замечено, что α -токоферол обладает исключительно высокой антиоксидантной активностью. Фактически, после нормализации молекулярной массы и функциональности каждого антиоксиданта α -токоферол оказался в два раза эффективнее любого из протестированных коммерческих синтетических затрудненных фенолов. Благодаря измерениям на ряде модельных соединений удалось определить аспекты химической структуры альфа-токоферола, которые отвечают за его исключительную антиоксидантную эффективность. Результаты показали, что паракислород в α -токофероле в значительной степени ответственен за его исключительно высокую антиоксидантную активность. Большинство коммерческих синтетических затрудненных фенольных антиоксидантов основаны на 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфеноле (ВНТ). Авторы сравнили антиоксидантную эффективность ВНТ с антиоксидантной эффективностью 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метоксифенола (ВНА) и обнаружили, что ВНА на 94% эффективнее. Это означает, что может быть выгодно создавать новые коммерческие затрудненные фенольные антиоксиданты, основанные на более эффективной структуре ВНА вместо традиционной структуры ВНТ, используемой сегодня. Ожидается, что добавление паракислорода (или других электронодонорных групп) к ароматическому кольцу существующих затрудненных фенольных антиоксидантов значительно повысит их активность.

В работе ²⁵ взаимосвязь между структурой и антиоксидантной активностью 21 затрудненного фенольного соединения исследована с помощью тестов Rancimat и DPPH $\cdot$. 3-*Трет*-бутил-5-метилбензол-1,2-диол является самым сильным антиоксидантом в тесте Rancimat, но не в тесте DPPH $\cdot$, поскольку две его гидроксильные группы обладают очень сильным стерическим синергизмом. 2,6-ди-*трет*-бутил-4-гидроксиметилфенол проявляет сильную антиоксидантную активность, как и 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метоксифенол в тесте Rancimat. 2,6-Ди-*трет*-бутил-4-гидроксиметилфенол также проявляет более сильную активность, чем

2-*трет*-бутил-4-метоксифенол. Метилен 2,6-ди-*трет*-бутил-4-гидроксиметилфенола может предоставлять атом водорода активным свободным радикалам, как это делает фенольная гидроксильная группа, поскольку он сильно активируется как ароматическим кольцом, так и гидроксильной группой. На антиоксидантную активность фенольных соединений влияют пять факторов:

- насколько стабильны свободные радикалы фенольных соединений после предоставления атомов водорода;

- сколько атомов водорода может дать каждое из фенольных соединений;

- насколько быстро фенольные соединения выделяют атомы водорода;

- насколько легко свободные радикалы фенольных соединений могут объединяться с более активными свободными радикалами,

- может ли образоваться новый антиоксидант после того, как фенольное соединение предоставит атомы водорода.

В работе ²⁶ синтезирован ряд семикарбазонов с фенольными фрагментами. Проведен конформационный анализ полученных соединений и оценены их антиоксидантные свойства. Семикарбазоны, содержащие фенольные фрагменты, представляют интерес как эффективные антиоксиданты, способные нейтрализовать свободные радикалы и предотвращать окислительный стресс, с которым связан широкий спектр заболеваний, включая рак, диабет и сердечно-сосудистые заболевания. Синтезированы семикарбазоны с фрагментами резорцина, 2-метоксифенола, 2,6-ди-*трет*-бутилфенола, алкилированного пирокатехина. Выходы составляли 72–82 %. Впервые синтезированы семикарбазоны 2,3-дигидроксиди-4,6-ди-*трет*-бутилбензальдегида и 4-гидроксиди-3,5-ди-*трет*-бутилацетофенона. В ИК-спектрах соединений наблюдается поглощение в области 1577-1598 см⁻¹, соответствующее частоте валентных колебаний C=N, и сигналы в области 1668-1679 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям C=O в семикарбазонах. В спектрах ЯМР ¹H альдегидные протоны исходных соединений в слабopольной области спектра заменены резким синглетом при 7.73-9.31 м.д., что указывает на наличие CH=N-фрагментов. Также имеется пик в области 10 м.д., соответствующий одному протону NH, и пик на 2 протона при 6 м.д., соответствующий протонам NH₂. Конформационный анализ полученных соединений проводился с помощью квантово-химических расчетов с использованием функционала B3LYP и базисного набора 6-311+G(d,p), а также двумерной корреляционной спектроскопии ЯМР NOESY. Антиоксидантную активность всех продуктов определяли *in*

vitro: активность по улавливанию катион-радикалов оценивали с использованием 2,2'-азино-бис(3-этилбензотиазолин-6-сульфоната), а способность к восстановлению железа определяли с помощью метода PFRAP (феррицианид/берлинская лазурь)). Все исследованные вещества проявили более высокую антиоксидантную активность по сравнению с агиолом. Наилучшую способность ингибировать катион-радикалы показали семикарбазоны с фрагментами 2-метоксифенола и 2,6-ди-*трет*-бутилфенола.

Таким образом, наиболее эффективным и часто используемым антиоксидантом является 2,4,6-три-*трет*-бутилфенол (2,4,6-ТТБФ), который представляет собой фенол, симметрично замещенный тремя *трет*-бутильными группами и, следовательно, сильно стерически затрудненный. 2,4,6-ТТБФ – это легкоокисляемое ароматическое соединение и слабая кислота. Он окисляется с образованием темно-синего 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксид-радикала. 2,4,6-ТТБФ родственен 2,6-ди-*трет*-бутилфенолу, который широко используется в качестве антиоксиданта в промышленности. Эти соединения представляют собой бесцветные твердые вещества. Получение 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола широко изучено. Еще в 1890 году Вильгельм Кенигс описал кислотно-катализируемую реакцию фенола с изобутиленом (схема 4).

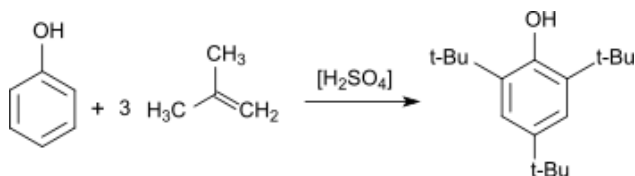


Схема 4

В некоторых случаях в качестве алкилирующего агента используется метил-*трет*-бутиловый эфир, а в качестве катализатора – серная кислота. 2,4,6-ТТБФ получают с выходом 69% (схема 5).

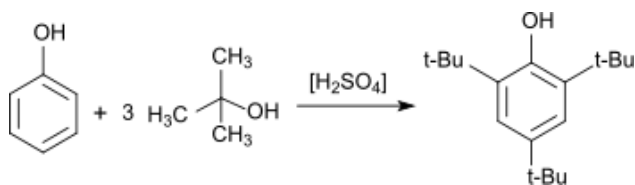


Схема 5

2,4,6-Три-*трет*-бутилфенол представляет собой белое твердое вещество, растворяющееся во многих органических растворителях, но не в водных или спиртовых щелочных растворах. Характерная для фенолов зелено-синяя окраска хлоридом железа(III) в 2,4,6-ТТБФ не наблюдается. Соединение окисляется на воздухе, но практически

не биоразлагаем. Будучи богатым электронами ароматическим соединением, 2,4,6-три-*трет*-бутилфенол также легко окисляется электрохимически. В щелочной среде образовавшийся фенолят-анион сначала окисляется в обратимой реакции до феноксид-радикала. Стабильный радикал окисляется путем дальнейшего отвода электронов к катиону феноксония, который реагирует в воде с образованием 2,4,6-три-*трет*-бутил-4-гидрокси-2,5-циклогексадиенона (схема 6).

Богатый электронами 2,4,6-три-*трет*-бутилфенол легко окисляется до феноксид-радикала, который в 4-положении присоединяется к фенолам, а также спиртам и тиолам, образуя соответствующие циклогексадиеноны. Циклогексадиеноны, также называемые в литературе хинолетером, отщепляют трет-бутильную группу в положении 4 при нагревании в кислых условиях и ароматизируются обратно в замещенный фенол (схема 7). Реакцию можно использовать для синтеза 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метоксифенола, который часто используют в качестве антиоксиданта.

2,4,6-ТТБФ используется в качестве стабилизаторов, поглотителей свободных радикалов и антиоксидантов в технических применениях, например, в топливе, гидравлических жидкостях и смазочных маслах, а также в эластомерных и термопластичных полимерах. Из-за выраженной стойкости, высокой склонности к биоаккумуляции и водной токсичности 2,4,6-ТТБФ имеет лишь незначительное промышленное применение и даже запрещен, например, в Японии.

Исследована эффективность стабилизирующего действия стерически затрудненных фенольных антиоксидантов опытного производства Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова (НИОХ СО РАН): СО-3, СО-4 и Стафен в климатических условиях Республики Саха (Якутия)²⁷. Образцы резин, содержащие фенольные антиоксиданты, выдерживались на воздухе, в индустриальном масле марки И-50А и нефти Талаканского месторождения в течение 2 лет. Изучены физико-механические свойства резин на основе Hydrin Т6000 и установлено, что фенольные антиоксиданты более эффективны, чем промышленный антиоксидант 6PPD.

Влияние четырех затрудненных фенольных антиоксидантов на краткосрочную термоокислородную стабильность полиэтилена высокой плотности (HDPE) оценивалось с помощью анализов скорости течения расплава (MFR) и времени индукции окисления (OIT)²⁸. Результаты показали, что *Irganox 1330* и *Irganox 1010* имели более превосходные свойства обработки и поведение стойкости к окислению в HDPE, чем *Irganox 1024* и *Irganox 3114*. Значения OIT HDPE с *Irganox 1330*

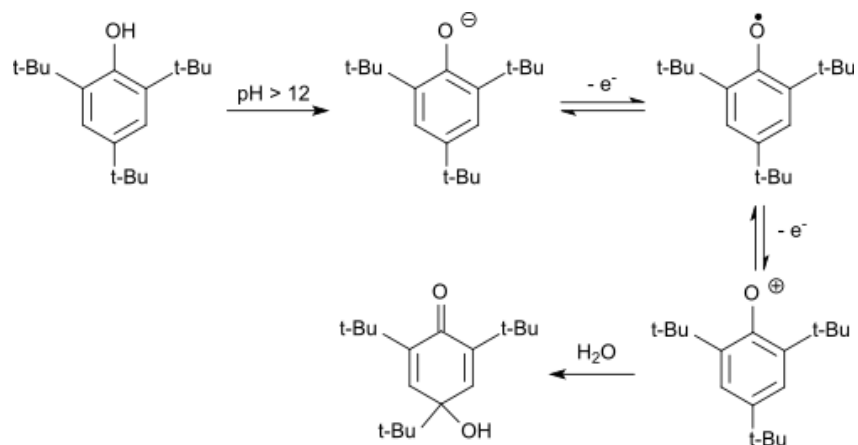


Схема 6

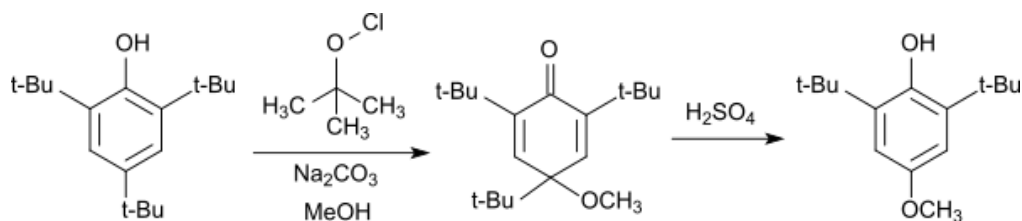


Схема 7

и *Irganox 1010* составляли до 97.25 мин и 89.73 мин соответственно. Долгосрочные ускоренные испытания термокислородной стабильности HDPE, содержащего затрудненные фенольные антиоксиданты, проводились при 110 °С в деионизированной воде под давлением чистого кислорода при давлении 10 МПа. Характеристика долгосрочной стабильности тепла и кислорода была выполнена с помощью инфракрасной Фурье-спектроскопии (FTIR), дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) и испытаний на растяжение. Однако результаты показали, что устойчивость к старению HDPE, содержащего *Irganox 1010*, была ниже, чем у HDPE, содержащего *Irganox 1024* и *Irganox 3114*, что совершенно противоречит их краткосрочному эффекту на стабилизацию HDPE. Можно предположить, что сложноэфирные группы *Irganox 1010* подвергаются гидролизу во время долгосрочных испытаний стабильности тепла и кислорода, что приводит к образованию 3-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)пропановой кислоты и пентаэритрита (рис. 1).

Таким образом, пространственно-затрудненные фенолы представляют собой фенолы с одной или несколькими объемистыми функциональными группами, такими как третичный бутил. Они являются поглотителями свободных радикалов, которые в сочетании с перокси- и алкокси-радикалами разрушают любой автокаталитический цикл. Затрудненные фенолы не очень эффективны для фотохимического окисления и могут давать окрашенные побочные продукты. Это класс

антиоксидантов, добавляемый в лаки и полимеры для минимизации термоокислительной деградации.

Нами были изучены реакции циклоалкилирования *n*-гексилфенола 1-метилциклопентеном, 1-метилциклогексеном, 3-метилциклогексеном, дипреном, дипентеном и циклодимером изопрена в присутствии Н-формы катализатора КУ-23 (схема 8).

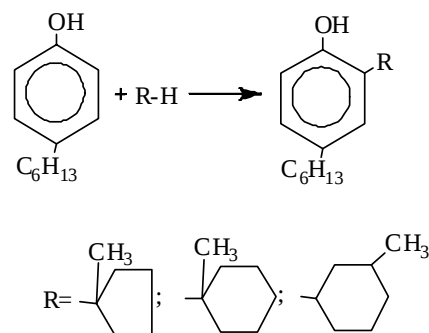


Схема 8

Для нахождения оптимальных условий, обеспечивающих максимальный выход 2-метилциклоалкил-4-гексилфенола, изучено влияние температуры, продолжительности эксперимента, мольного соотношения *n*-гексилфенола к метилциклоалкену и количества катализатора на выход целевого продукта и селективность реакции изучены. Температура реакции 80–145 °С, продолжительность эксперимента 3–7 ч, мольное соотношение *n*-гексилфенола к метилциклоалкену от 2:1 до

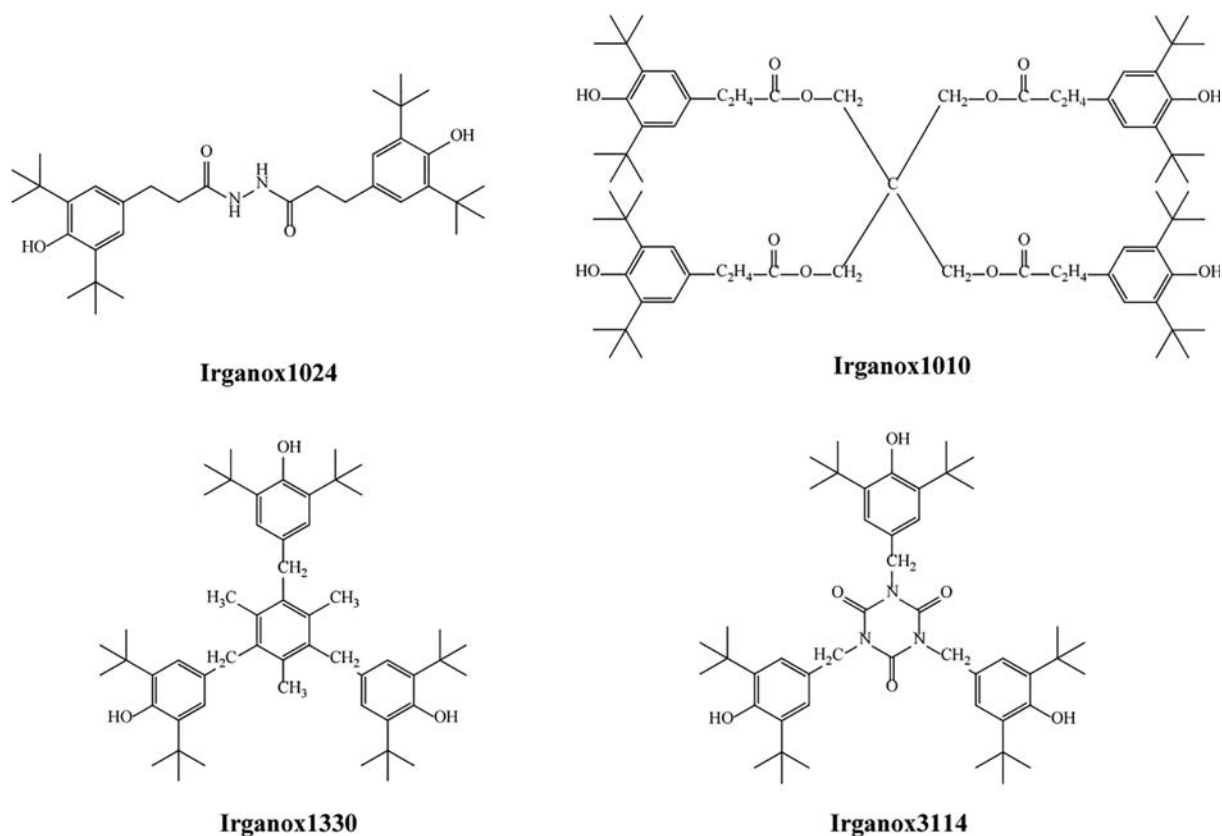


Рис. 1

Таблица 1

Результаты реакции о-циклоалкилирования *p*-гексилфенола 1-метилциклопентеном в присутствии Н-формы катализатора КУ-23

№	Температура, °С	Время, ч	P-HF:1-MTSP, моль	Количество катализатора, %	Выход на взятый фенол, %	Селективность, по целевому продукту, %
1	80	4	1:1	10	47.6	93.4
2	100	4	1:1	10	58.4	90.8
3	110	4	1:1	10	63.5	88.5
4	130	4	1:1	10	67.3	83.5
5	110	2	1:1	10	52.5	92.4
6	110	4	1:1	10	63.5	88.5
7	110	6	1:1	10	68.2	83.7
8	110	8	1:1	10	51.3	78.1
9	110	4	2:1	10	64.4	82.5
10	110	4	1.5:1	10	64.8	86.3
11	110	4	1:1	10	63.5	88.5
12	110	4	1:2	10	58.9	74.7
13	110	4	1:1	5	43.2	91.3
14	110	4	1:1	10	63.5	88.5
15	110	4	1:1	15	66.3	87.2
16	110	4	1:1	20	67.4	85.3

1:2, количество катализатора 5–25 % по к растворенному *n*-гексилфенолу. В табл. 1 представлены результаты реакции о-циклоалкилирования *para*-гексилфенола (*p*-HF) 1-метилциклопентеном (MTSP) в присутствии Н-формы катализатора КУ-23.

Как видно из таблицы, при температуре 110 °С оптимальный выход целевого продукта составляет 63.5%. При повышении температуры до

130 °С выход целевого продукта увеличивается, но селективность реакции снижается. Это объясняется образованием вместе с целевым продуктом и других нежелательных товаров. При увеличении продолжительности опыта с 3 до 4 ч выход 2-(1-метилциклопентил)-4-гексилфенола по отношению к экстрагированному *n*-гексилфенолу увеличивается с 40.1 до 63.5 %. Дополнительное увеличение времени при заданной температуре не

влияет на увеличение выхода целевого продукта. Глядя на молярное соотношение Р-НФ и 1-МТСП, оказывается, что лучший выход достигается при использовании эквимольного соотношения.

Впервые синтезированные пространственно-затрудненные 2-циклоалкил-4-гексилфенолы

подвергали реакциям аминометилирования с участием формальдегида и морфолина для синтеза морфолилметилциклоалкилфенолов и их соответствующих комплексных солей действием HCl. Установлена и изучена связь между структурой и свойствами полученных соединений, предложены области их применения.

Литература

1. Pospisil J. Antioxidants: hindered phenols // Chapter in book Polymer Science and Technology Series. – 1998. – Pp.73-79.
2. Roginski V.A. Sterically hindered phenols-antioxidants for polyolefines. Relation of antioxidative activity to structure // Polymer Science USSR. – 1982. – V.24, №9. – Pp.2063-2088.
3. Arefyeva D.V., Domnina N.S., Komarova E.A., Bilibin A.Yu. Sterically hindered phenol-dextran conjugates: synthesis and radical scavenging activity // European Polymer Journal. – 1999. – V.35, №2. – Pp.279-284.
4. Arefyeva D.V., Domnina N.S., Komarova E.A., Bilibin A.Yu. Sterically hindered phenol-dextran conjugates: radical scavenging activity in water and water-organic media // European Polymer Journal. – 2000. – V.36, №4. – Pp.857-860.
5. Tagasheva R.G., Shakirova E.R., Bukharov S.V., Galkina I.V. Synthesis and Antioxidant Activity of Sterically Hindered Phenol Derivatives of Carboxy- and Sulfobetaines // Russian Journal of General Chemistry. – 2018. – V.88, №1. – Pp.68-72.
6. Tagasheva R.G., Bukharov S.V., Nugumanova G.N., Oludina Y.N. Synthesis and antioxidant activity of modified sterically hindered phenols // Russian Journal of General Chemistry. – 2016. – V.86, №3. – Pp.602-606.
7. Patent USA №7956153B2. Macromolecular antioxidants based on sterically hindered phenols and phosphites / Cholli A., Kumar R. // Оpubл. 13.02.2005.
8. Patent WO №2006060802. Synthesis of sterically hindered phenol based macromolecular antioxidants / Dhawan A., Cholli A. / Оpubл. 17.02.2005.
9. Jiang S., Lin Y., Zou X., Min H. Synthesis and application of new macromolecular hindered phenol antioxidants of polyamide 6 // Journal of Applied Polymer Science. – 2021. – V.138, №40. – Pp.51184-51197.
10. Koshelev V.N., Primerova O.V., Ivanova L.V., Kutcherov V.G. Synthesis of Triazole Derivatives with Sterically Hindered Phenol Fragments // Organic Preparations and Procedures International. – 2021. – V.53, №1. – Pp.9-17.
11. Патент РФ №2051141C1. Пространственно затрудненные фенолы, обладающие антиокислительными методами, способами их получения, способами получения полиолефинов / Эррол Д., Харольд У. // Оpubл. 27.12.1995.
12. Koshelev V.N., Primerova O.V., Vorobyev S.V., Ivanova L.V. Synthesis, Redox Properties and Antibacterial Activity of Hindered Phenols Linked to Heterocycles // Molecules. – 2020. – V.25, №10. – Pp.2370-2375.
13. Auet M., Nicolas R., Rosling A., Wilen C-E. Synthesis of Novel-*dl*- α -Tocopherol-Based and Sterically-Hindered-Phenol-Based Monomers and Their Utilization in Copolymerizations over Metallocene/

References

1. Pospisil J. [Antioxidants: hindered phenols]. Chapter in book Polymer Science and Technology Series, 1998, pp.73-79.
2. Roginski V.A. [Sterically hindered phenols-antioxidants for polyolefines. Relation of antioxidative activity to structure]. *Polymer Science USSR*, 1982, vol.24, no.9, pp.2063-2088.
3. Arefyeva D.V., Domnina N.S., Komarova E.A., Bilibin A.Yu. [Sterically hindered phenol-dextran conjugates: synthesis and radical scavenging activity]. *European Polymer Journal*, 1999, vol.35, no.2, pp.279-284.
4. Arefyeva D.V., Domnina N.S., Komarova E.A., Bilibin A.Yu. [Sterically hindered phenol-dextran conjugates: radical scavenging activity in water and water-organic media]. *European Polymer Journal*, 2000, vol.36, no.4, pp.857-860.
5. Tagasheva R.G., Shakirova E.R., Bukharov S.V., Galkina I.V. [Synthesis and Antioxidant Activity of Sterically Hindered Phenol Derivatives of Carboxy- and Sulfobetaines]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2018, vol.88, no.1, pp.68-72.
6. Tagasheva R.G., Bukharov S.V., Nugumanova G.N., Oludina Y.N. pSynthesis and antioxidant activity of modified sterically hindered phenols]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2016, vol.86, no.3, pp.602-606.
7. Cholli A., Kumar R. [Macromolecular antioxidants based on sterically hindered phenols and phosphites]. Patent USA no.7956153B2, 2005.
8. Dhawan A., Cholli A. [Synthesis of sterically hindered phenol based macromolecular antioxidants]. Patent WO no.2006060802, 2005.
9. Jiang S., Lin Y., Zou X., Min H. [Synthesis and application of new macromolecular hindered phenol antioxidants of polyamide 6]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, vol.138, no.40, pp.51184-51197.
10. Koshelev V.N., Primerova O.V., Ivanova L.V., Kutcherov V.G. [Synthesis of Triazole Derivatives with Sterically Hindered Phenol Fragments]. *Organic Preparations and Procedures International*, 2021, vol.53, no.1, pp.9-17.
11. Errol D., Kharol'd U. *Prostranstvenno zatrudnennyye fenoly, obladayushchiye antiokislitel'nyimi metodami, sposobami ikh polucheniya, sposobami polucheniya poliolefinov* [Sterically hindered phenols possessing antioxidant properties: methods, methods for their preparation, methods for obtaining polyolefins]. Patent RF no.2051141C1, 1995.
12. Koshelev V.N., Primerova O.V., Vorobyev S.V., Ivanova L.V. [Synthesis, Redox Properties and Antibacterial Activity of Hindered Phenols Linked to Heterocycles]. *Molecules*, 2020, vol.25, no.10, pp.2370-2375.
13. Auet M., Nicolas R., Rosling A., Wilen C-E. [Synthesis of Novel-*dl*- α -Tocopherol-Based and Sterically-Hindered-Phenol-Based Monomers and Their Utilization in Copolymerizations over Metallocene/MAO Catalyst

- MAO Catalyst Systems. A Strategy To Remove Concerns about Additive Compatibility and Migration // *Macromolecules*.– 2003.– V.36, №22.– Pp.8346-8352.
14. Pashirova T.N., Burilova E.A., Tagasheva R.G., Zueva I.V. Delivery nanosystems based on sterically hindered phenol derivatives containing a quaternary ammonium moiety: Synthesis, cholinesterase inhibition and antioxidant activity // *Chemico-Biological Interactions*.– 2019.– V.310.– Pp.108753-108759.
 15. Hollande L., Domenek S., Allais F. Chemo-Enzymatic Synthesis of Renewable Sterically-Hindered Phenolic Antioxidants with Tunable Polarity from Lignocellulose and Vegetal Oil Components // *Inter. J. Mol. Sci.*– 2018.– V.19, №11.– Pp.3358-3364.
 16. Patent EP №1828104A1. Synthesis of aniline and phenol-based antioxidant macromonomers and corresponding polymers / Kumar R., Yang S., Cholli A. // Опубликовано. 13.08.2005.
 17. Manteghi A., Ahmadi Sh., Arabi H. Polyolefin elastomer grafted unsaturated hindered phenol esters: synthesis and antioxidant behavior // *Designed Monomers and Polymers*.– 2016.– V.19, №6.– Pp.569-576.
 18. Bukharov S.V., Burilov A.R., Tagasheva R.G., Nugumanova G.N. Synthesis and Antibacterial Activity of Sulfanilamides Containing Sterically Hindered Phenol Fragments // *Russian Journal of Organic Chemistry*.– 2021.– V.57.– Pp.1621-1627.
 19. Galkina I.V., Andriyashin V.V., Romanov S.R., Davletshin R.R. Synthesis and Structure of Quaternary Phosphonium Salts Based on Phosphorylated Sterically Hindered Phenols // *Russian Journal of General Chemistry*.– 2022.– V.92.– Pp.1199-1207.
 20. Osipova V.P., Antonova N.A., Berberova N., Poddelsky A.I. Redox Properties of Novel Pyrrolidine Derivatives Containing Sterically Hindered Phenol Fragment // *Russian Journal of Electrochemistry*.– 2011.– V.47, №10.– Pp.1119-1124.
 21. Diot-Neant F., Migeot L., Hollande L., Reano F. Biocatalytic Synthesis and Polymerization via ROMP of New Biobased Phenolic Monomers: A Greener Process toward Sustainable Antioxidant Polymers // *Front. Chem.*– 2017.– V.22, №5.– Pp.126-134.
 22. Nicolas C., Huang J., Richaud E., Minne W. ROMP of novel hindered phenol-functionalized norbornenes and preliminary evaluation as stabilizing agents // *Polymer Degradation and Stability*.– 2021.– V.186.– Pp.109522-109525.
 23. Yasser Fakri M. Coumarins from carcinogenic phenol: synthesis, characterization, *in silico*, biosafety, anticancer, antioxidant, and anti-inflammatory assessments // *Chemical Papers*.– 2024.– V.78, №1.– Pp.493-504.
 24. Breese K.D., Lamethe J-F., DeArmitt C. Improving synthetic hindered phenol antioxidants: learning from vitamin E // *Polymer Degradation and Stability*.– 2000.– V.70, №1.– Pp.89-96.
 25. Weng X., Huang Y. Relationship structure-antioxidant activity of hindered phenolic compounds // *Grasas y Aceites*.– 2014.– V.65, №4.– Pp.51-58.
 26. Koshelev V.N., Ilkov K.V., Primerova O.V., Gladkikh A.A. Synthesis, conformational analysis and antioxidant activity of semicarbazones with phenol fragments // *Известия высших учебных заведений. Системы. A Strategy To Remove Concerns about Additive Compatibility and Migration* / *Macromolecules*.– 2003.– V.36, no.22.– Pp.8346-8352.
 14. Pashirova T.N., Burilova E.A., Tagasheva R.G., Zueva I.V. [Delivery nanosystems based on sterically hindered phenol derivatives containing a quaternary ammonium moiety: Synthesis, cholinesterase inhibition and antioxidant activity]. *Chemico-Biological Interactions*, 2019, vol.310, pp.108753-108759.
 15. Hollande L., Domenek S., Allais F. [Chemo-Enzymatic Synthesis of Renewable Sterically-Hindered Phenolic Antioxidants with Tunable Polarity from Lignocellulose and Vegetal Oil Components]. *Inter. J. Mol. Sci.*, 2018, vol.19, no.11, pp.3358-3364.
 16. Kumar R., Yang S., Cholli A. [Synthesis of aniline and phenol-based antioxidant macromonomers and corresponding polymers]. Patent EP no.1828104A1, 2005.
 17. Manteghi A., Ahmadi Sh., Arabi H. [Polyolefin elastomer grafted unsaturated hindered phenol esters: synthesis and antioxidant behavior]. *Designed Monomers and Polymers*, 2016, vol.19, no.6, pp.569-576.
 18. Bukharov S.V., Burilov A.R., Tagasheva R.G., Nugumanova G.N. [Synthesis and Antibacterial Activity of Sulfanilamides Containing Sterically Hindered Phenol Fragments]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2021, vol.57, pp.1621-1627.
 19. Galkina I.V., Andriyashin V.V., Romanov S.R., Davletshin R.R. [Synthesis and Structure of Quaternary Phosphonium Salts Based on Phosphorylated Sterically Hindered Phenols]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2022, vol.92, pp.1199-1207.
 20. Osipova V.P., Antonova N.A., Berberova N., Poddelsky A.I. [Redox Properties of Novel Pyrrolidine Derivatives Containing Sterically Hindered Phenol Fragment]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2011, vol.47, no.10, pp.1119-1124.
 21. Diot-Neant F., Migeot L., Hollande L., Reano F. [Biocatalytic Synthesis and Polymerization via ROMP of New Biobased Phenolic Monomers: A Greener Process toward Sustainable Antioxidant Polymers]. *Front. Chem.*, 2017, vol.22, no.5, pp.126-134.
 22. Nicolas C., Huang J., Richaud E., Minne W. [ROMP of novel hindered phenol-functionalized norbornenes and preliminary evaluation as stabilizing agents]. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, vol.186, pp.109522-109525.
 23. Yasser Fakri M. [Coumarins from carcinogenic phenol: synthesis, characterization, *in silico*, biosafety, anticancer, antioxidant, and anti-inflammatory assessments]. *Chemical Papers*, 2024, vol.78, no.1, pp.493-504.
 24. Breese K.D., Lamethe J-F., DeArmitt C. [Improving synthetic hindered phenol antioxidants: learning from vitamin E]. *Polymer Degradation and Stability*, 2000, vol.70, no.1, pp.89-96.
 25. Weng X., Huang Y. [Relationship structure-antioxidant activity of hindered phenolic compounds]. *Grasas y Aceites*, 2014, vol.65, no.4, pp.51-58.
 26. Koshelev V.N., Ilkov K.V., Primerova O.V., Gladkikh A.A. [Synthesis, conformational analysis and antioxidant activity of semicarbazones with phenol fragments]. *ChemChemTech.*, 2023, vol.66, no.9, pp.71-76.

- Химия и химическая технология.– 2023.– Т.66, №9.– С.71-76.
27. Haldeeva A.R., Davydova M.L., Sokolova M.D., Fedorova A.R. The Influence of Phenolic Antioxidants on the Physical-Mechanical Properties of Hydrin T6000-Based Rubber under Climatic Factors and Hydrocarbon Environments // *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*.– 2021.– V.1079, №4.– Pp.42026-42031.
28. Wang Y., Ren H., Zhao Q. Hindered phenolic antioxidants as heat-oxygen stabilizers for HDPE // *Polymer and Polymer Composites*.– 2021.– V.29, №9.– Pp.937-942.
29. Рустамов С.Т., Азимова Р.К., Набиев Ф.А., Азизов А.Г., Расулов Ч.К. Взаимодействие фенолов с метилцикленами в присутствии катализатора КУ-23 // *ЖПХ*.– 2011.– Т.84, №12.– С.2016-2021.
30. Рустамов Ч.К., Джафаров Р.П., Набиев Ф.А., Азизов А.Г., Расулов Ч.К. Математическое описание и исследование процесса каталитического циклоалкилирования *пара*-гексилфенола 1-метилциклогексеном в присутствии КУ-23 на регрессионной модели // *Химический журнал Грузии*.– 2011.– Т.4, №11.– С.279-283.
27. Haldeeva A.R., Davydova M.L., Sokolova M.D., Fedorova A.R. [The Influence of Phenolic Antioxidants on the Physical-Mechanical Properties of Hydrin T6000-Based Rubber under Climatic Factors and Hydrocarbon Environments]. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, 2021, vol.1079, no.4, pp.42026-42031.
28. Wang Y., Ren H., Zhao Q. [Hindered phenolic antioxidants as heat-oxygen stabilizers for HDPE]. *Polymer and Polymer Composites*, 2021, vol.29, no.9, pp.937-942.
29. Rustamov S.T., Azimova R.K., Nabiev F.A., Azizov A.G., Rasulov Ch.K. *Vzaimodeystviye fenolov s metiltsiklenami v prisutstvii katalizatora KU-23* [Interaction of phenols with methylcyclenes in the presence of catalyst KU-23]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2011, vol.84, no.12, pp.2016-2021.
30. Rustamov Ch.K., Dzhaфарov R.P., Nabiev F.A., Azizov A.G., Rasulov Ch.K. *Matematicheskoye opisaniye i issledovaniye protsessa kataliticheskogo tsikloalkilirovaniya para-geksilfenola 1-metiltsiklogeksenom v prisutstvii KU-23 na regressionnoy modeli* [Mathematical description and study of the process of catalytic cycloalkylation of *para*-hexylphenol with 1-methylcyclohexene in the presence of KU-23 on a regression model]. *Khimicheskiy zhurnal Gruzii* [Chemical Journal of Georgia], 2011, vol.4, no.11, pp.279-283.

М. С. Кудрявцева (к.х.н., м.н.с.), А. Н. Петухов (к.х.н., с.н.с.),
Д. Н. Шаблыкин (к.т.н., н.с.), Е. А. Степанова (асп., лаб.-иссл.)

ВЛИЯНИЕ ПРОПАНА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ УДАЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА ТЕХНОЛОГИЕЙ ГАЗОГИДРАТНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
научно-исследовательская лаборатория инженерной химии
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23; e-mail: kudryavtseva.m.s@yandex.ru

M. S. Kudryavtseva, A. N. Petukhov, D. N. Shablykin, E. A. Stepanova

INFLUENCE OF PROPANE ON THE EFFICIENCY OF HYDROGEN SULFIDE REMOVAL FROM NATURAL GAS BY GAS HYDRATE CRYSTALLIZATION TECHNOLOGY

National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod
23, Gagarin Ave., 603022, Nizhny Novgorod, Russia; e-mail: kudryavtseva.m.s@yandex.ru

С целью очистки природного газа от сероводорода (H_2S) предложено использование энергоэффективной и экологически безопасной технологии газогидратной кристаллизации. Проведено математическое моделирование влияния изменения концентрации пропана (C_3H_8) (0–3.50 % мол.) на коэффициент газогидратного распределения H_2S и доли заполненных газами газогидратных полостей. Исследовалась модельная газовая смесь CH_4 (концентрация нормирована) – C_2H_6 (2.00% мол.) – C_3H_8 (0–3.50 % мол.) – $n-C_4H_{10}$ (1.00% мол.) – $n-C_5H_{12}$ (1.00% мол.) – N_2 (3.00% мол.) – CO_2 (0.60% мол.) – H_2S (2.50% мол.) при $T = 278.15$ К и $P = 4.00$ МПа. Получено, что при увеличении концентрации C_3H_8 от 0 до 3.50 % мол. наблюдается незначительное уменьшение коэффициента газогидратного распределения H_2S от 18.71 до 17.32. Молекулы H_2S преимущественно заполняют малые газогидратные полости, доля заполнения которых составляет 0.51. Показано, что в случае увеличения концентрации C_3H_8 от 0 до 3.50 % мол. значительно уменьшается давление диссоциации исследуемой газовой смеси от 2.33 до 1.01 МПа. Сделан вывод, что высокие концентрации C_3H_8 не приводят к значительному ухудшению концентрирования H_2S в газогидратной фазе, а повышают энергоэффективность технологии в связи с более низким давлением гидратообразования.

Ключевые слова: газовые гидраты; газогидратная кристаллизация; газоразделение; давление диссоциации; заполнение газогидратных полостей; коэффициент распределения; метан; природный газ; пропан; сероводород.

In order to purify natural gas from hydrogen sulfide (H_2S), it is proposed to use an energy-efficient and environmentally friendly gas hydrate crystallization technology. Mathematical modeling of the effect of changing the propane (C_3H_8) concentration (0–3.50 % mol.) on the gas hydrate distribution coefficient of H_2S and the fraction of gas hydrate cavities filled with gases was performed. The model gas mixture of CH_4 (concentration is normalized) – C_2H_6 (2.00% mol.) – C_3H_8 (0–3.50 % mol.) – $n-C_4H_{10}$ (1.00% mol.) – $n-C_5H_{12}$ (1.00% mol.) – N_2 (3.00% mol.) – CO_2 (0.60% mol.) – H_2S (2.50% mol.) at $T = 278.15$ K and $P = 4.00$ MPa was studied. It was found that with an increase in the concentration of C_3H_8 from 0 to 3.50 % mol., an insignificant decrease in the gas hydrate distribution coefficient of H_2S is observed from 18.71 to 17.32. H_2S molecules mainly fill small gas hydrate cavities, the filling fraction of which is 0.51. It is shown that in the case of an increase in the concentration of C_3H_8 from 0 to 3.50 % mol., the dissociation pressure of the studied gas mixture significantly decreases from 2.33 to 1.01 MPa. It is concluded that high concentrations of C_3H_8 do not lead to a significant deterioration in the concentration of H_2S in the gas hydrate phase but increase the energy efficiency of the technology due to the lower hydrate formation pressure.

Key words: dissociation pressure; distribution coefficient; filling gas hydrate cavities; gas hydrates; gas hydrate crystallization; gas separation; hydrogen sulfide; methane; natural gas; propane.

Дата поступления 23.09.24

Работа выполнена в рамках гранта Правительства Нижегородской области для молодых ученых из областного бюджета в форме субсидии.

Природный газ является экологичным, широко используемым и перспективным топливом. Однако перед использованием природный газ необходимо очистить от вредных примесей, одной из которых является сероводород (H_2S). Этот газ вызывает коррозию трубопроводов и арматуры, приводит к отравлению катализаторов, ухудшению качества продукции и загрязнению атмосферы¹. Очистку природного газа от H_2S следует проводить на самой ранней стадии его переработки.

Максимально допустимая концентрация H_2S в природном газе равна 0.02 г/м^3 , однако в реальности на многих месторождениях РФ она во много раз выше нормы. Традиционные методы удаления H_2S из природного газа обладают низкой энергоэффективностью и являются экологически опасными.

Одной из перспективных технологий газоразделения является технология газогидратной кристаллизации. Газовые гидраты – это кристаллические соединения, которые состоят из молекул воды и газа, связь между которыми осуществляется за счет сил Ван-дер-Ваальса². Технология газогидратной кристаллизации является энергоэффективной, так как газогидратный кристаллизатор характеризуется невысокой металлоемкостью, простотой конструкции, к тому же существует возможность масштабирования. В качестве входящих компонентов используется вода и газовая смесь. После нагрева образовавшейся газогидратной фазы возможно выделение целевых компонентов для использования в различных отраслях промышленности. На месторождениях природного газа возможно внедрение газогидратного кристаллизатора параллельно основному блоку очистки природного газа. Кроме того, возможна реализация процесса газогидратной кристаллизации в непрерывном режиме. Таким образом, исходя из вышеизложенных преимуществ, технология газогидратной кристаллизации является экологичной, энергоэффективной с возможностью промышленного применения.

Технология газогидратной кристаллизации основана на различии в физико-химических и структурных свойствах входящих газов. Так, в газогидратную фазу преимущественно переходят компоненты природного газа с минимальным диаметром и подходящей геометрической формой газовой молекулы, а также с наиболее низким давлением диссоциации газовых гидратов. Давление диссоциации газовых гидратов – это минимальное давление, при котором образуются зародыши газо-

The work was carried out within the framework of a grant from the Government of the Nizhny Novgorod region for young scientists from the regional budget in the form of a subsidy.

вых гидратов². Давления диссоциации газовых гидратов C_3H_8 и H_2S являются наиболее низкими из компонентов природного газа, а также их значения близки. Т.е. данные компоненты являются хорошо гидратообразующими и конкурирующими за заполнение газогидратной фазы. Согласно источникам^{3, 4-6}, концентрации C_3H_8 на различных месторождениях природного газа РФ могут составлять от 0 до 3.50 % мол. Таким образом, актуальна задача определения влияния изменения концентрации C_3H_8 на эффективность концентрирования H_2S в газогидратной фазе.

Целью работы является определение эффективности гидратообразования H_2S в смеси, близкой к составу природного газа с различными концентрациями C_3H_8 . Для оценки эффективности гидратообразования рассчитаны коэффициенты газогидратного распределения и доли заполненных газогидратных полостей. Моделирование проведено на модельной газовой смеси, состав которой приближен к природному газу: CH_4 (концентрация нормирована) – C_2H_6 (2.00% мол.) – C_3H_8 (0–3.50 % мол.) – $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ (1.00% мол.) – $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ (1.00% мол.) – N_2 (3.00% мол.) – CO_2 (0.60% мол.) – H_2S (2.50% мол.) при температуре и давлении блока очистки природного газа, равными 278.15 К и 4.00 МПа, соответственно.

Материалы и методы

Эффективность распределения входящей газовой смеси между газовой и газогидратной фазами характеризуется коэффициентом газогидратного распределения (K_j), который рассчитывается по формуле (1)⁷.

$$K_j = \frac{C_{2zj}}{C_{2azj}}, \quad (1)$$

где C_{2zj} – концентрация газа j в гидратной фазе:

$$C_{2zj} = \frac{\langle \theta_{ji} \rangle}{\sum \langle \theta_{ji} \rangle}, \quad (2)$$

где $\langle \theta_{ji} \rangle$ – средняя доля заполненных газом j газогидратных полостей типа i ;

C_{2azj} – концентрация газа j в газовой фазе:

$$C_{2azj} = \frac{f_j}{\sum f_j}, \quad (3)$$

где f_j – фугитивность газа j , МПа.

Для расчета использовался метод Соавер-Редлиха-Квонга⁸. Согласно исследованиям^{9, 10}, используемый метод имеет низкое относительное отклонение при расчете равновесия жидкость-пар по сравнению с другими доступными методами.

При подстановке уравнений (2) и (3) в уравнение (1), получается коэффициент газогидратного распределения:

$$K_j = \frac{\langle \theta_{ji} \rangle \sum f_j}{\sum \langle \theta_{ji} \rangle f_j}. \quad (4)$$

Следует отметить, что данная расчетная формула является надежной и экспериментально верифицированной^{11, 12}.

Долю заполненных газом газогидратных полостей (θ_{ji}) можно определить из изотермы Ленгмюра¹³:

$$\theta_{ji} = \frac{C_{ji} \cdot f_j}{1 + \sum C_{ji} \cdot f_j}, \quad (5)$$

где C_{ji} – константа Ленгмюра, 1/МПа.

Константы Ленгмюра рассчитывались с использованием надежных и наиболее часто используемых потенциалов Кихары согласно источнику¹³.

Результаты и их обсуждение

На эффективность гидратообразования H_2S оказывает влияние присутствие других компонентов, содержащихся во входящей газовой смеси. Следовательно, необходимо определить, будет ли оказывать влияние присутствие различных концентраций C_3H_8 на заполнение молекулами H_2S газогидратной фазы. Сначала рассмотрим изменение коэффициента газогидратного распределения H_2S от концентрации C_3H_8 в модельной газовой смеси, приближенной к составу природного газа CH_4 (концентрация нормирована) – C_2H_6 (2.00% мол.) – C_3H_8 (0–3.50 % мол.) – $n-C_4H_{10}$ (1.00% мол.) – $n-C_5H_{12}$ (1.00% мол.) – N_2 (3.00% мол.) – CO_2 (0.60% мол.) – H_2S (2.50% мол.) (рис. 1).

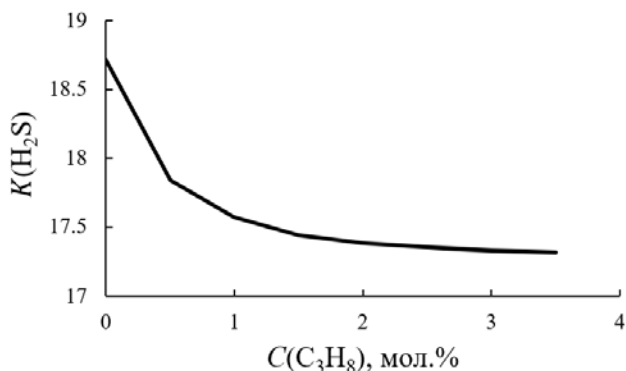


Рис. 1. Зависимость коэффициента газогидратного распределения H_2S от концентрации C_3H_8 ($T = 278.15$ К, $P = 4.00$ МПа)

Как следует из рис. 1, полученная зависимость является гиперболической. В случае отсутствия C_3H_8 в газовой смеси коэффициент газогидратного распределения H_2S равен 18.71. В случае максимальной из рассмотренных концентраций C_3H_8 , равной 3.50% мол., коэффициент газогидратного распределения H_2S составляет 17.32. Т.е. при увеличении концентрации C_3H_8 до 3.50% мол. коэффициент газогидратного распределения H_2S уменьшается на 8.03%. Данное изменение незначительно. Таким образом, начальная концентрация C_3H_8 не оказывает значительного влияния на коэффициент газогидратного распределения H_2S .

Также из рис. 1 видно, что в случае начальной концентрации C_3H_8 более 2.00% мол. коэффициент газогидратного распределения H_2S становится близок к квазиравновесному. Следовательно, дальнейшее увеличение концентрации C_3H_8 не приведет к вытеснению молекул H_2S из газогидратных полостей.

При рассматриваемых условиях коэффициент газогидратного распределения H_2S в среднем составляет 17.62. Данное значение значительно более 1, следовательно, концентрирование H_2S в газогидратной фазе эффективно. Таким образом, представляется перспективным концентрирование H_2S в газогидратной фазе даже при высоких концентрациях C_3H_8 .

Помимо H_2S и C_3H_8 , газогидратную фазу заполняют другие компоненты природного газа. Таким образом, актуально рассмотрение заполнения малых газогидратных полостей исследуемой газовой смесью в случае начальных концентраций C_3H_8 , составляющих 0 и 3.50 % мол. (табл. 1).

Таблица 1

Доли заполненных малых газогидратных полостей смесью CH_4

концентрация нормирована:

C_2H_6 (2.00% мол.) – C_3H_8 (0–3.50 % мол.) – $n-C_4H_{10}$ (1.00% мол.) – $n-C_5H_{12}$ (1.00% мол.) – N_2 (3.00% мол.) – CO_2 (0.60% мол.) – H_2S (2.50% мол.) при $T=278.15$ К и $P=4.00$ МПа

$C(C_3H_8)$, % мол.	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	$n-C_4H_{10}$	$n-C_5H_{12}$	N_2	CO_2	H_2S
0	0.41	0	0	0	0	0	0	0.51
3.50	0.40	0	0	0	0	0	0	0.51

Согласно табл. 1, при увеличении концентрации C_3H_8 от 0 до 3.50 % мол. доли заполненных малых газогидратных полостей всеми компонентами природного газа изменяются незначительно. Малые газогидратные полости заполнены преимущественно молекулами CH_4 и H_2S .

Заполнение малых газогидратных полостей молекулами CH_4 объясняется высокой начальной

концентрацией CH_4 во входящей газовой смеси. Следует отметить, что большая часть CH_4 находится в газовой фазе и будет поступать на дальнейшее разделение и очистку с целью получения природного газа промышленного и коммунально-бытового назначения. В работе 14 нами показано, что CH_4 адсорбируется в незаполненных газогидратных полостях после замедления заполнения газогидратной фазы наиболее гидратообразующими компонентами (H_2S).

Кроме того, из табл. 1 следует, что малые газогидратные полости не заполнены газами C_2H_6 , C_3H_8 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, N_2 , CO_2 , т.е. эти газы являются наименее гидратообразующими.

Газ N_2 не заполняет малые газогидратные полости в связи с его самым высоким давлением диссоциации газовых гидратов. При температуре процесса 278.15 К давление диссоциации N_2 в 163 раза больше давления диссоциации газового гидрата H_2S . Для образования индивидуального газового гидрата N_2 в системе должно быть поддержано давление более 20.00 МПа. Следовательно, для образования газовых гидратов N_2 требуется большее давление, необходимое для связи молекул воды и газа.

Газы C_2H_6 , C_3H_8 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, CO_2 не заполняют малые газогидратные полости в связи с их большим молекулярным диаметром. Связь между молекулами газа и воды в газовых гидратах осуществляется за счет сил Ван-дер-Ваальса. Минимальное расстояние, на котором молекулы газа могут быть расположены в газогидратных полостях относительно молекул воды, составляет 2.50–3.00 $\text{\AA}$ ¹³. Молекулярные диаметры компонентов рассматриваемой газовой смеси уменьшаются в следующем порядке: $d(n\text{-C}_5\text{H}_{12})=9.04 \text{ \AA} > d(n\text{-C}_4\text{H}_{10}) = 7.10 \text{ \AA} > d(\text{C}_3\text{H}_8)=6.28 \text{ \AA} > d(\text{C}_2\text{H}_6)=5.50 \text{ \AA} > d(\text{CO}_2)=5.12 \text{ \AA} > d(\text{H}_2\text{S})=4.58 \text{ \AA} > d(\text{CH}_4)=4.36 \text{ \AA} > d(\text{N}_2)=4.10 \text{ \AA}$ ¹³. Средний диаметр малой газогидратной полости образованной в рассматриваемой смеси кубической структуры-II составляет 7.82 $\text{\AA}$ ¹³. Следовательно, молекулы C_2H_6 , C_3H_8 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, CO_2 не могут заполнить малые газогидратные полости кубической структуры-II.

Далее рассмотрим доли заполненных рассматриваемыми компонентами больших газогидратных полостей при концентрациях C_3H_8 , равных 0 и 3.50 % мол. (табл. 2).

Согласно табл. 2, в случае увеличения концентрации C_3H_8 от 0 до 3.50 % мол., значительно увеличиваются доли заполненных больших газогидратных полостей молекулами C_3H_8 , что связано с уменьшением заполнения больших газогидратных полостей газами CH_4 , C_2H_6 , H_2S .

Преимущественное заполнение молекулами C_3H_8 больших газогидратных полостей связано с

меньшим давлением диссоциации газовых гидратов C_3H_8 по сравнению с CH_4 и C_2H_6 , а также большим молекулярным диаметром C_3H_8 по сравнению с H_2S .

Таблица 2
Доли заполненных больших газогидратных полостей газовой смесью CH_4

концентрация нормирована:
 C_2H_6 (2.00% мол.) – C_3H_8 (0–3.50 % мол.) – $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ (1.00% мол.) – $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ (1.00% мол.) – N_2 (3.00% мол.) – CO_2 (0.60% мол.) – H_2S (2.50% мол.) при $T=278.15 \text{ К}$ и $P=4.00 \text{ МПа}$

$\text{C}(\text{C}_3\text{H}_8)$, % мол.	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	N_2	CO_2	H_2S
0	0.43	0.40	0	0.04	0	0	0.01	0.10
3.50	0.05	0.05	0.87	0	0	0	0	0.01

Молекулы H_2S предпочтительно занимают малые газогидратные полости, т.к. заполнение малых газогидратных полостей является энергетически более выгодным. Кроме того, в кубической структуре-II малых газогидратных полостей в 2 раза больше по сравнению с большими. Следовательно, ожидается высокая эффективность концентрирования H_2S в газогидратной фазе.

Также из табл. 2 следует, что в случае отсутствия в природном газе C_3H_8 , большие газогидратные полости почти наполовину заняты молекулами C_2H_6 . Следовательно, в зависимости от типа месторождения природного газа, возможно удаление из природного газа тяжелых углеводородов, т.е. получение природного газа группы Н (высококалорийного). Таким образом, в зависимости от состава природного газа возможно решение различных практических задач по разделению и очистке природного газа.

В зависимости от концентрации C_3H_8 различно давление диссоциации газовых гидратов рассматриваемой смеси. В связи с этим, нами рассмотрено влияние концентрации C_3H_8 на давление диссоциации газовых гидратов смеси CH_4 (рис. 2).

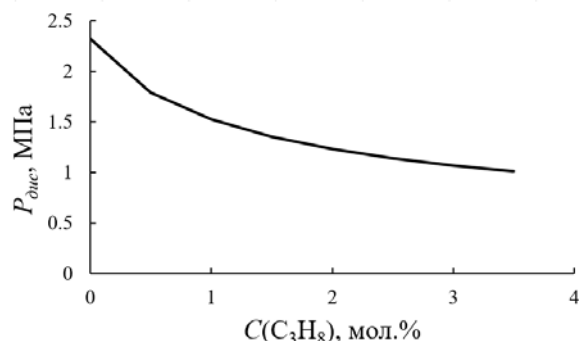


Рис. 2. Зависимость давления диссоциации газовой смеси CH_4 (концентрация нормирована) – C_2H_6 (2.00% мол.) – C_3H_8 (0–3.50 % мол.) – $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ (1.00% мол.) – $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ (1.00% мол.) – N_2 (3.00% мол.) – CO_2 (0.60% мол.) – H_2S (2.50% мол.) при $T=278.15 \text{ К}$ и $P=4.00 \text{ МПа}$

Согласно рис. 2, в рассматриваемом случае увеличения концентрации C_3H_8 от 0 до 3.50 % мол. давление диссоциации исследуемой газовой смеси уменьшается от 2.33 до 1.01 МПа. Таким образом, в случае присутствия даже небольшой концентрации C_3H_8 значительно уменьшается давление диссоциации газовых гидратов модельной газовой смеси. Следовательно, на месторождениях природного газа с более высокими начальными концентрациями C_3H_8 потребуется меньше затрат энергии в связи с более низким давлением гидратообразования.

На месторождениях природного газа давление блока очистки природного газа составляет от 2.00 до 8.00 МПа ^{4, 15–17}. Из рис. 2 следует, что в случае месторождений природного газа с низкими концентрациями C_3H_8 (менее 0.25% мол.), давление диссоциации газовых гидратов превышает 2.00 МПа. Следовательно, в данном случае газо-

вые гидраты не могут быть образованы при низких давлениях блока очистки природного газа.

Таким образом, нами доказана эффективность разделения природного газа с целью удаления из него H_2S даже при высоких начальных концентрациях C_3H_8 . Изменение коэффициента газогидратного распределения H_2S от концентрации C_3H_8 незначительно. При начальной концентрации C_3H_8 , равной 3.50 % мол., показано преимущественное заполнение малых газогидратных полостей молекулами H_2S , а больших газогидратных полостей молекулами C_3H_8 . Присутствие в газовой смеси даже незначительной концентрации C_3H_8 приводит к значительному уменьшению давления диссоциации газовых гидратов. Следовательно, для очистки природного газа от H_2S технология газогидратной кристаллизации может быть применена на месторождениях природного газа с высокими начальными концентрациями C_3H_8 .

Литература

1. Семенова Т.А., Лейтес И.Л., Аксельрод Ю.В., Маркина М.И., Сергеев С.П., Харьковская Е.Н. Очистка технологических газов. – М.: Химия, 1977. – 488 с.
2. Мишин В.М. Переработка природного газа и конденсата. – М.: Академия, 1999. – 448 с.
3. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. – М.: Химия, 1980. – 296 с.
4. Gallagher J.E. Natural gas measurement handbook. – Houston: Gulf Publishing Company, 2006. – 496 p.
5. Carroll J. Natural gas hydrates: a guide for engineers. – Oxford: Gulf Professional Publishing, 2020. – 392 p.
6. Speight J.G. Natural gas. – Cambridge: Gulf Professional Publishing, 2018. – 462 p.
7. Девятых Г.Г., Еллиев Ю.Е. Глубокая очистка веществ. – М.: Высшая школа, 1990. – 192 с.
8. Aspen physical property system V 8.4. – Burlington, 2013. – 248 p.
9. Nemati Rouzbahani A., Bahmani M., Shariati J., Tohidian T., Rahimpour M.R. Simulation, optimization, and sensitivity analysis of a natural gas dehydration unit // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2014. – V.21. – Pp.159-169.
10. Torkmahalleh M.A., Magazova G., Magazova A., Hassani Rad S.J. Simulation of environmental impact of an existing natural gas dehydration plant using a combination of thermodynamic models // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2016. – V.104. – Pp.38-47.
11. Воротынцев В.М., Малышев В.М. Газовые гидраты - новый класс примесей в обособистых газах и парогазовых смесях // *Успехи химии*. – 1998. – Т.67, №1. – С.87-99.
12. Sergeeva M.S., Mokhnachev N.A., Shablykin D.N., Vorotyntsev A.V., Zarubin D.M., Atlaskin A.A., Trubyanov M.M., Vorotyntsev I.V., Vorotyntsev V.M., Petukhov A.N. Xenon recovery from natural gas by hybrid method based on gas hydrate crystallisation and membrane gas separation // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2021. – V.86. – P.103740.

References

1. Semenova T.A., Leites I.L., Aksel'rod Yu.V., Markina M.I., Sergeev S.P., Khar'kovskaya E.N. *Ochistka tekhnologicheskikh gazov* [Cleaning of process gases]. Moscow, Khimiya Publ., 1977, 488 p.
2. Mishin V.M. *Pererabotka prirodnogo gaza i kondensata* [Natural gas and condensate processing]. Moscow, Akademiya Publ., 1999, 448 p.
3. Byk S.Sh., Makogon Yu.F., Fomina V.I. *Gazovye gidraty* [Gas hydrates]. Moscow, Khimiya Publ., 1980, 296 p.
4. Gallagher J.E. [Natural gas measurement handbook]. Houston, Gulf Publishing Company, 2006, 496 p.
5. Carroll J. [Natural gas hydrates: a guide for engineers]. Oxford, Gulf Professional Publishing, 2020, 392 p.
6. Speight J.G. [Natural gas]. Cambridge, Gulf Professional Publishing, 2018, 462 p.
7. Deviatykh G.G., Elliev Yu.E. *Glubokaya ochistka veshchestv* [Deep cleaning of substances]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1990, 192 p.
8. [Aspen physical property system V 8.4]. Burlington, 2013, 248 p.
9. Nemati Rouzbahani A., Bahmani M., Shariati J., Tohidian T., Rahimpour M.R. [Simulation, optimization, and sensitivity analysis of a natural gas dehydration unit]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2014, vol.21, pp.159-169.
10. Torkmahalleh M.A., Magazova G., Magazova A., Hassani Rad S.J. [Simulation of environmental impact of an existing natural gas dehydration plant using a combination of thermodynamic models]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2016, vol.104, pp.38-47.
11. Vorotyntsev V.M., Malyshev V.M. *Gazovye gidraty – novyi klass primesei v osobochistykh gazakh i parogazovykh smesyakh* [Gas hydrates – a new class of impurities in ultrapure gases and vapor-gas mixtures]. *Uspekhi khimii* [Russian Chemical Reviews], 1998, vol.67, no.1, pp.87-99.
12. Sergeeva M.S., Mokhnachev N.A., Shablykin D.N., Vorotyntsev A.V., Zarubin D.M., Atlaskin A.A.,

13. Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate hydrates of natural gases. – Boca Raton: CRC Press, 2008. – 721 p.
14. Petukhov A.N., Atlaskin A.A., Kudryavtseva M.S., Shablykin D.N., Stepanova E.A., Zanozin I.D., Zarubin D.M., Kazarina O.V., Atlasina M.E., Markov A.N., Stepakova A.N., Lin H., Lukoyanov A.N., Vorotyntsev A.V., Zhong G.-J., Vorotyntsev I.V. Hydrate-based technique for natural gas processing: Experimental study of pressure-dropping and continuous modes // *Chemical Engineering Journal Advances*. – 2024. – V.18. – P.100596.
15. Liu G., Zhu L., Cao W., Liu H., He Y. New technique integrating hydrate-based gas separation and chemical absorption for the sweetening of natural gas with high H₂S and CO₂ contents // *ACS Omega*. – 2021. – V.6, №40. – Pp.26180-26190.
16. Патент РФ №2576738С1. Способ очистки природного газа и устройство для его осуществления // Крючков В.А., Серебровский А.Л., Багиров Л.А., Имаев С.З., Резуненко В.И. // Оpubл. 2014.
17. Широкова Г.С., Елистратов М.В. Комплексная очистка природного газа для получения СПГ // *Транспорт на альтернативном топливе*. – 2011. – Т.20, №2. – С.42-47.
- Trubyanov M.M., Vorotyntsev I.V., Vorotyntsev V.M., Petukhov A.N. [Xenon recovery from natural gas by hybrid method based on gas hydrate crystallisation and membrane gas separation]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2021, vol.86, p.103740.
13. Sloan E.D., Koh C.A. [Clathrate hydrates of natural gases]. Boca Raton, CRC Press, 2008, 721 p.
14. Petukhov A.N., Atlaskin A.A., Kudryavtseva M.S., Shablykin D.N., Stepanova E.A., Zanozin I.D., Zarubin D.M., Kazarina O.V., Atlasina M.E., Markov A.N., Stepakova A.N., Lin H., Lukoyanov A.N., Vorotyntsev A.V., Zhong G.-J., Vorotyntsev I.V. [Hydrate-based technique for natural gas processing: Experimental study of pressure-dropping and continuous modes]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2024, vol.18, p.100596.
15. Liu G., Zhu L., Cao W., Liu H., He Y. [New technique integrating hydrate-based gas separation and chemical absorption for the sweetening of natural gas with high H₂S and CO₂ contents]. *ACS Omega*, 2021, vol.6, no.40, pp.26180-26190.
16. Kryuchkov V.A., Serebrovskiy A.L., Bagirov L.A., Имаев С.З., Резуненко В.И. *Sposob ochistki prirodnogo gaza i ustroystvo dlya ego osushchestvleniya* [Method of purifying natural gas and device for its implementation]. Patent RF no. 2576738C1, 2014.
17. Shirokova G.S., Elistratov M.V. *Kompleksnaya ochistka prirodnogo gaza dlya polucheniya SPG* [Complex purification of natural gas for LNG production]. *Transport na al'ternativnom toplive*, 2011, vol.20, no.2, p.42-47.

С. Р. Сахибгареев (к.х.н., доц.)¹, А. Д. Бадикова (д.т.н., проф., зав. каф.)¹, М. Р. Султанова (асс.)¹,
А. Г. Мустафин (д.х.н., проф.)^{1,2}, Л. Р. Ганиев (студ.)¹, О. В. Дедкова (студ.)¹

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА БЕНЗИНА ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА В РАСПЛАВЕ КАТАЛИЗАТОРА

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

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

² Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН,
лаборатория органических функциональных материалов
450054, г. Уфа, пр. Октября, 71

S. R. Sakhibgareev¹, A. D. Badikova¹, M. R. Sultanova¹,
A. G. Mustafin^{1,2}, L. R. Ganiev¹, O. V. Dedkova¹

CATALYTIC PROCESSING THERMAL CRACKING GASOLINE IN A MELT CATALYST

¹ Ufa State Petroleum Technological University

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

² Ufa Institute of Chemistry of the Ufa Federal Research Center of the RAS
71, Prospect Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia

Определены условия эффективной каталитической конверсии бензина термического крекинга в газообразные продукты с выявлением оптимальных температурных условий в реакционной зоне и скоростных режимов подачи сырья при осуществлении процесса по схеме барботажа через слой расплавленного катализатора NaFeCl₄. Исследование эффективности и селективности изучаемого процесса осуществлялось путем оценки таких показателей, как выход газообразных и жидких углеводородов, а также минимальной вероятности реакций коксообразования, в зависимости от заданных экспериментальных условий. Показано, что при оптимальной объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ в температурном диапазоне 400–500 °C наблюдается рост конверсии сырья в продукты от 36 до 75 % мас., однако дальнейшее повышение температуры не приводит к повышению эффективности процесса, вызывает некоторое увеличение вклада процессов молекулярной конденсации, полимеризации и образования высокоуглеродных темных побочных продуктов. Также в этом диапазоне достигается максимальное образование легких олефинов состава C₂–C₃, а выход газообразных ненасыщенных циклических углеводородов достигает максимума – более 43% мас. при 400 °C.

Ключевые слова: барботажная система; бензин термического крекинга; газообразование; жидкая фракция; каталитический крекинг; расплав катализатора.

This article is devoted to identifying the conditions for efficient catalytic conversion of thermally cracked gasoline into gaseous products with the identification of optimal temperature conditions in the reaction zone and feedstock feed rate modes when implementing the process according to the bubbling scheme through a layer of molten NaFeCl₄ catalyst. The study of the efficiency and selectivity of the process under study was carried out by assessing such indicators as the yield of gaseous and liquid hydrocarbons, as well as the minimum probability of coke formation reactions depending on the specified experimental conditions. It was revealed that at an optimal feedstock feed rate of 2 h⁻¹ in the temperature range of 400–500 °C, an increase in feedstock conversion into products from 36 to 75 % wt. is observed, however, a further increase in temperature does not lead to an increase in the process efficiency, causes a slight increase in the contribution of molecular condensation, polymerization and the formation of high-carbon dark by-products. Also in this range, the maximum formation of light olefins of the composition C₂–C₃ is achieved, and the yield of gaseous unsaturated cyclic hydrocarbons reaches a maximum – more than 43% by weight at 400 °C.

Key words: bubbling system; catalytic cracking; catalyst melt; gas formation; liquid fraction; thermal cracking gasoline.

Дата поступления 18.09.24

Приоритетными задачами на современном уровне развития химической технологии являются: повышение энергоэффективности технологических процессов, снижение капитальных и эксплуатационных производственных затрат, увеличение рентабельности предприятий за счет роста технико-экономических показателей, повышение селективности и выхода целевых продуктов высокого качества, обеспечение безопасности и экологичности технологических установок ^{1–3}.

В настоящее время каталитический крекинг является одним из наиболее крупнотоннажных промышленных процессов в нефтепереработке ^{4–7}. Характерными особенностями каталитического крекинга являются: избирательная активность к различным типам углеводородного сырья, высокая скорость протекания реакций, селективное образование насыщенных и ненасыщенных циклических углеводородов ^{5, 8}. Низшие газообразные олефины, образующиеся при термокаталитическом расщеплении углеводородного сырья, такие как этилен, пропилен, бутилен и изобутилен, являются важными мономерами для нефтехимии. Расширение сырьевых возможностей каталитических процессов нефтепереработки за счет вовлечения вторичного сырья и использования активных каталитических форм представляет собой актуальную задачу, позволяющую как обеспечивать внутренние производственные циклы предприятий дополнительными источниками легких сырьевых фракций, так и ориентировать получаемую продукцию термокаталитических процессов на получение углеводородов для малотоннажных нефтехимических процессов ^{9–12}. Осуществление таких процессов возможно в широком диапазоне варьирования экспериментальных условий использования как форм катализатора – от гранул до расплавов, так и схем подачи сырья – от проточной до барботажной, с изменением температурных параметров и скоростных режимов подачи сырья ^{13–15}.

В связи с этим представляется актуальной разработка новых каталитических систем, эффективных для решения задач термодеструктивного расщепления вторичного углеводородного сырья. Предварительными исследованиями было показано, что такой задаче отвечает катализатор, полученный эквимольным спеканием хлоридов натрия и железа (III валентного) с получением тетрахлорферрата натрия. В условиях эксперимента этот комплекс находится в расплавленном состоянии, в связи с чем аппаратурная обвязка реакционной зоны была ориентирована на барботажную схему подачи сырья через слой катализатора. Показано, что подобные каталитические процессы в условиях барботажа через слой расплава позволя-

ют доводить эффективность и селективность процесса до величин, эквивалентных традиционным схемам каталитических процессов ^{4,13,14}.

В ряде процессов термокаталитического расщепления различного углеводородного сырья ¹ в среде неорганических расплавов выявлена возможность эффективного увеличения выхода газобразной фракции с получением ненасыщенных и циклических углеводородов изомерного строения увеличением глубины конверсии исходного сырья. Температурный интервал процесса варьируется от 400 до 600 °С, время контакта сырья от 0.1 до 3.0 с.

Использование в качестве реакционной среды неорганических расплавов позволяет также решить типичную для высокотемпературных деструктивных процессов проблему коксообразования за счет снижения температуры. Также представляется важным наличие ряда преимуществ применения технологии барботажного слоя жидкого катализатора, включающих высокую теплопроводность расплава, упрощение подвода и отвода теплоты, возможность предотвращения местных перегревов.

Целью данной работы является исследование термокаталитических превращений бензина термического крекинга в интервале температур 400–500 °С при постоянной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ через слой расплавленного катализатора NaFeCl₄ в барботажной системе.

Методика проведения эксперимента

Для проведения термокаталитической деструкции углеводородного сырья использовался расплав катализатора NaFeCl₄. Тетрахлорферрат натрия был получен сплавлением эквимольных количеств хлорида натрия квалификации «хч» ГОСТ 4233-77 и безводного хлорида железа (III) ГОСТ-4147-74, где массовые доли обоих компонентов составляли не менее 99.9% мас.

Для спекания двойной соли тетрахлорферрата натрия в колбу с перемешивающим устройством помещалась шихта исходных безводных солей NaCl и FeCl₃. После этого колба погружалась в масляную баню, в которой поддерживалась эвтектическая для данной солевой смеси температура 313±1 °С. Синтез двойной соли осуществлялся при постоянном перемешивании до образования расплава. Спекание проводилось до образования однородной массы в течение 15–20 мин. После достижения визуальной однородности расплав считался готовым для проведения экспериментальных исследований в каталитических термодеструктивных процессах.

В качестве сырья использовался бензин регламентного процесса термического крекинга мазута Западно-Сибирской нефти.

Сырье подавалось с помощью перистальтического насоса типа РР-2-1Б в печь предварительного нагрева, после чего сырье поступало в нижнюю часть реактора с расплавленным слоем катализатора через систему термостойких стеклянных капилляров. Обогрев реакционной зоны осуществлялся с помощью лабораторной трубчатой печи РТФ 12/50/250. Контроль температуры осуществлялся с помощью термопары и регистрировался самопишущим потенциометром. Продукты деструкции улавливались и конденсировались в системе холодильников, жидкий продукт поступал в приемник конденсата. Газообразные продукты, пройдя через ловушку, поступали барабанный счетчик с жидкостным затвором.

Анализ состава газообразных продуктов осуществлялся на газовом хроматографе Хроматэк - Кристалл 5000 с капиллярной колонкой с использованием детектора ДТП. Жидкие продукты анализировались на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2020 с применением капиллярной колонки Rxi-5 ms.

Результаты и их обсуждение

В ходе экспериментов были изучены закономерности термokatалитического расщепления бензина термического крекинга в присутствии расплава двойной соли NaFeCl_4 .

Групповой фракционный состав исследуемого сырья – бензина термического крекинга представлен в табл. 1.

Таблица 1
Состав бензина термического крекинга

Наименование	Объем, % бензина (10–175 °С)			
	Парафины	Нафены	Олефины	Ароматические углеводороды
Бензин термического крекинга	53.0	14.0	30.0	3.0

При проведении термokatалитического расщепления бензина термического крекинга в температурном диапазоне 400–500 °С в расплаве катализатора NaFeCl_4 было установлено, что в диапазоне скоростей 1–3 ч⁻¹ оптимальным скоростным режимом подачи сырья являются условия, отвечающие времени контакта сырья с катализатором – 2 ч⁻¹. При уменьшении времени контакта сырья с катализатором не достигается достаточной эффективности термодеструктивного процесса, в том время как увеличение времени контакта со снижением скорости подачи сырья вызывает

некоторое увеличение вклада реакций нецелевого характера и коксообразование (преимущественно при высоких температурах) несколько возрастает.

Температурный диапазон выбирался, исходя из величин выхода целевых продуктов, и был ограничен пределами 400–500 °С. Установлено, что при температурах ниже 400 °С снижается суммарная конверсия сырья, а при температурах выше 500 °С состав продуктов расширяется и включает более широкий спектр нецелевых продуктов.

В табл. 2 представлены результаты изучения компонентного состава газовой и жидкой фракций термokatалитического расщепления бензина термического крекинга при температуре 400 °С.

Таблица 2
Состав газовой и жидкой фазы термokatалитического крекинга бензина термического крекинга при 400 °С

Компонент	Время мин	Выход, % мас.
Газообразные продукты		
Метан	3.317	2.54
Этан	3.895	3.61
Этилен	4.140	6.27
Пропилен	6.594	7.33
Циклобутен	8.886	11.41
Бутан	10.836	34.82
Циклобутан	11.472	18.51
2,2-диметилпропан	14.132	15.51
Жидкая фракция		
2,3-Диметилбутан	2.016	11.42
2,2,3-Триметилпентан	2.138	5.28
2,3-Диметилбутан	2.214	3.05
2,2-Диметилпентан	2.265	2.3
Метилциклопентан	2.315	12.67
Циклогексан	2.614	21.46
транс-1,2-Диметилциклопентан	2.717	20.43
Метилциклогексан	2.979	12.57
1-Этил-2-метилциклопентан	3.097	6.48
Толуол	3.317	1.15
цис-1,4-Диметилциклогексан	3.411	1.22
1,1-Диметилциклогексан	3.481	0.61
1,2-Диметилциклогексан	3.569	0.59
1,1,3-Триметилциклогексан	3.629	0.37
3,3-Диметил-1-октен	3.883	0.4

Уже при данной относительно невысокой температуре суммарная конверсия сырья составила 41%. Экспериментальное соотношение газовой и конденсированных жидких продуктов термokatалитического превращения бензина термического крекинга при данной температуре составило 30.64% мас. для газа и 69.36% мас. для жидкой фракции продуктов.

В газообразных продуктах преобладают алифатические углеводороды нормального строения, а также до 18.51% мас. насыщенных и 11.41% мас. ненасыщенных циклических соединений. Состав

жидкой фракции в основном представлен насыщенными углеводородами изомерного строения и циклическими структурами.

Коксообразование при выбранном рабочем режиме процесса практически не наблюдается и выход коксобруктов не превышает 0.01% мас.

В табл. 3 приведены результаты исследований состава газовой и жидкой фракций термокаталитической деструкции бензина термического крекинга при температуре 450 °С.

Таблица 3
Состав газовой и жидкой фазы термокаталитического крекинга бензина термического крекинга при 450 °С

Компонент	Время мин	Выход, % мас.
Газообразные продукты		
Водород	1.537	0.15
Метан	3.319	9.43
Этан	3.889	8.69
Этилен	4.165	11.27
Пропан	6.426	2.60
Пропилен	6.583	12.33
Циклобутен	8.882	9.41
Бутан	10.851	18.35
Циклобутан	11.488	7.92
2-Метилбутан	14.136	10.87
2,2-Диметилпропан	14.412	8.98
Жидкая фракция		
Метилциклопентан	2.323	12.14
Циклогексан	2.536	2.59
10-Метил-1-ундецен	2.688	11.77
1,2-Диметилциклопентан	2.773	7.70
Метилциклогексан	3.092	7.04
Этилциклопентан	3.132	3.05
1,2,4-Триметилциклопентан	3.157	2.60
1,2,3-Триметилциклопентан	3.213	1.45
Этил-2-фенилбутаноат	3.35	8.75
1,4-Диметилциклогексан	3.482	9.87
1,1-Диметилциклогексан	3.544	4.96
1,2-Диметилциклогексан	3.632	6.37
1,4-цис-диметилциклогексан	3.681	2.33
1,1,3-Триметилциклогексан	3.942	8.27
1,2,4-Триметилциклогексан	4.041	1.49
п-Ксилол	4.181	2.36
Дибутилциклопентан-1,2-дикарбоксилат	4.287	2.14
3,3-Диметилбутилбензол	4.358	1.16
цис-1-Этил-4-метилциклогексан	4.463	1.57
Циклогексанепропанол	4.573	0.76
2-Метилпропилциклогексан	4.637	1.05
1-Метил-2-пропилциклопентан	4.855	0.58

Повышение температуры процесса на 50 °С вызвало значительное увеличение конверсии исследуемого сырья до 64%. При данных условиях наблюдается резкое также увеличение выхода газообразных продуктов до 47.54% мас., а также изменяется качественный состав и соотношение газообразных продуктов. Суммарное образование C₂–C₃ нециклических олефинов растет, по сравнению с их выходами при 400 °С от 13.6 до 23.6 % мас.,

соответственно. Следует отметить также очевидное увеличение оли реакций изомеризации, что приводит в изменению соотношения выходов бутана и 2-метилпропана при температурах 400 и 450 °С. Если при 400 °С наблюдается лишь образование бутана нормального строения, то при повышении температуры процесса на 50 °С образуется и ее изомер в количестве 10.87% мас. Это связано с тем, что применяемый катализатор NaFeCl₄ является кислотой Бренстеда, обладающей изомеризационной активностью в электрофильных процессах. Вследствие этого при повышении температуры доля изомерных продуктов возрастает за счет увеличения электрофильную активность и избирательность действия катализатора.

Выход жидкой фракции при данной температуре снижается до 52.49% мас., причем ее состав существенно обогащается циклическими структурами изомерного строения состава C₆–C₇. Коксообразование не превышает 0.05% мас.

Дальнейшее повышение температуры в барботажном слое катализатора в значительной мере увеличивает газообразование с одновременным снижением жидких компонентов в составе продуктов. Результаты хроматографического анализа газовой и жидкой фракций продуктов термокаталитической деструкции бензина термического крекинга при 500 °С приведены в табл. 4.

Таблица 4
Состав газовой и жидкой фазы термокаталитического крекинга бензина термического крекинга при 500 °С

Компонент	Время мин	Выход, % мас.
Газообразные продукты		
Водород	1.522	0.23
Метан	3.354	15.63
Этан	3.897	12.35
Этилен	4.576	19.69
Пропан	6.531	7.92
Пропилен	6.592	11.04
Циклобутен	8.806	1.58
Бутан	10.889	9.09
транс-Бутен-2	11.024	3.10
цис-Бутен-2	11.066	2.15
транс-Бутен-1	11.079	2.92
цис-Бутен-1	11.092	1.74
Циклобутан	11.488	2.84
2-Метилпропан	11.144	4.74
2,2-Диметилпропан	14.463	4.98
Жидкая фракция		
2-Гидропероксигептан	2.019	15.92
2,3-Диметилбутан	2.065	28.89
Циклогексан	2.643	18.15
1,4-Дициклогексилбутан	2.966	10.23
2-Метилпропилциклогексан	3.26	4.66
1-Метокси-2-пропанол	3.807	2.62
транс-1,3-Диэтилциклопентан	4.457	3.19
1-Этил-4-изопропилциклогексан	4.593	2.27

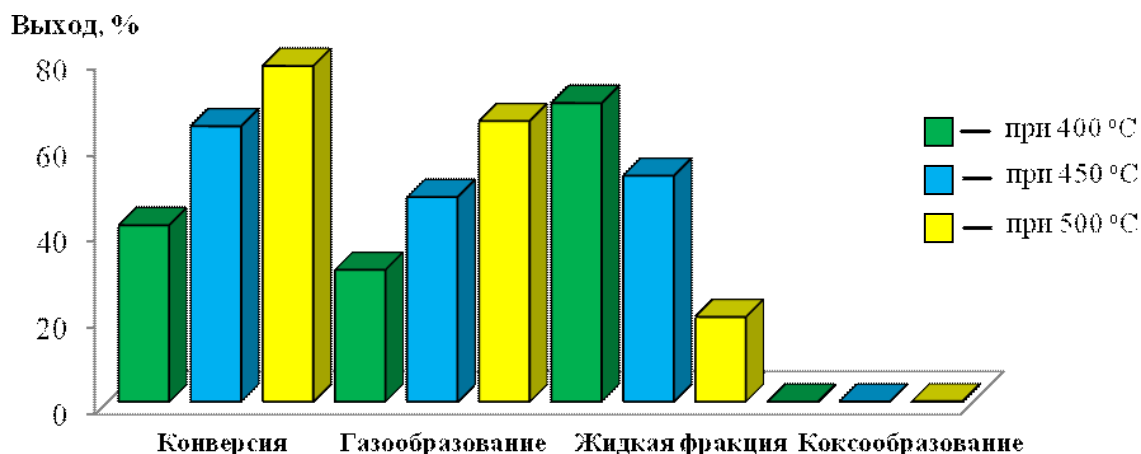


Рис. 1. Зависимость выхода газовой, жидкой фракции и коксообразования от температуры в процессе каталитической деструкции бензина термического крекинга в расплаве катализатора NaFeCl_4

Суммарная конверсия сырья при температуре 500 °C составляет 78%, т.е. не дает существенного прироста по сравнению с температурой на 50 °C ниже, таким образом, дальнейшее увеличение температуры в реакционной зоне не представляется продуктивным. Баланс газо- и жидкофазных продуктов показывает, что заметно увеличивается образование газов – 65.19% мас. Следует отметить, что при данных условиях процесс особенно эффективен по выходу низших олефинов и их выходы, соответственно, составляют: этилен – 19.69% мас., пропилен – 11.04% мас., $\Sigma \text{C}_4\text{H}_8$ – 8.91% мас.

Образование жидкой фракции не превышает 34.71% мас., при этом компонентный состав жидкой фракции в основном представлен разветвленными алифатическими и циклическими продук-

тами состава C_6 , и их суммарное содержание достигает 47.04% мас. Коксообразование составило при данных условиях 0.1% мас.

Суммарные балансовые характеристики процессов термокаталитической конверсии бензина термического крекинга в расплаве тетрахлорферрата во всем выбранном температурном диапазоне приведен на диаграмме (рис. 1).

Таким образом, проведенные исследования показали возможность применения тетрахлорферрата натрия в качестве активного катализатора переработки сырья вторичного происхождения, и была показана возможность эффективного получения ценных легких углеводородов от низших газообразных олефинов до легких жидких углеводородных фракций.

Литература

1. Доронин В.П., Липин П.В., Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Короткова Н.В., Горденко В.И. Перспективные разработки: катализаторы крекинга и добавки к ним // Катализ в промышленности. – 2014. – №5. – С.82-87.
2. Неведов Б.К., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти. – М.: Химия, 1992. – 265 с.
3. Sahu R.A., Song B.J., Im J.S., Jeon Y.P., Lee C.W. Review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2015. – V.27. – Pp.12-24.
4. Сахибгареев С.Р., Цадкин М.А., Бадилова А.Д., Бикбулатов Ш.Н., Матюшкин С.Н., Новикова В.Д. Каталитическое расщепление мазута на модифицированном металлхлоридном катализаторе // Баш. хим. ж. – 2022. – Т.29, №3. – С.78-83.
5. Lappas A.A., Iatridis D.K., Papapetrou M.C., Kopalidou E.P., Vasalos I.A. Feedstock and catalyst effects in fluid catalytic cracking – Comparative yields in bench scale and pilot plant reactors // Chemical Engineering Journal. – 2015. – V.278. – Pp.140-149.

References

1. Doronin V.P., Lipin P.V., Potapenko O.V., Sorokina T.P., Korotkova N.V., Gordenko V.I. *Perspektivnye razrabotki: katalizatory krekinga i dobavki k nim* [Promising developments: cracking catalysts and additives to them]. *Kataliz v promyshlennosti* [Catalysis in Industry], 2014, no.5, pp.82-87.
2. Nefedov B.K., Radchenko E.D., Aliev R.R. *Katalizatory protsessov uglublennoy pererabotki nefi* [Catalysts of processes of advanced oil refining]. Moscow, Khimiya, 1992, 265 p.
3. Sahu R.A., Song B.J., Im J.S., Jeon Y.P., Lee C.W. [Review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, vol.27, pp.12-24.
4. Sakhibgareev S.R., Tsadkin M.A., Badikova A.D., Bikbulatov Sh.N., Matyushkin S.N., Novikova V.D. *Kataliticheskoe rasshchepenie mazuta na modifitsirovannom metallkhlordnom katalizatore* [Catalytic cleavage of fuel oil on a modified metal chloride catalyst]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2022, vol.29, no.3, pp.78-83.

6. Tsadkin M.A., Sakhibgareev S.R., Gumerova E.F., Badikova A.D. New type jet turbulent contactor for sulfuric acid alkylation of isobutane with olefins // *New Journal of Chemistry*.– 2022.– V.46, №46.– Pp.22322-22331.
7. Ershov D.S., Khafizov A.R., Mustafin I.A., Stankevich K.E., Gantsev A.V., Sidorov G.M. Current state and development trends of the catalytic cracking process. *Fundamental research*.– 2017.– №.12.– Pp.282-285.
8. Конторович А.Э., Эдер Л.В. Новая парадигма стратегии развития сырьевой базы нефтедобывающей промышленности российской федерации // *Минеральные ресурсы России. Экономика и управление*.– 2015.– №5.– С.8-17.
9. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа.– Уфа: Гилем, 2002.– 627 с.
10. Kondrasheva N. K., Vasil'ev V.V., Boitsova A.A. Study of Feasibility of Producing High-Quality Petroleum Coke from Heavy Yarega // *Oil Chemistry and Technology of Fuels and Oils*.– 2017.– №6.– Pp.663-669.
11. Kim J.-S. Pyrolysis of plastic waste using the non-catalytic hamburgprocess and a catalytic process using the cycled-spheres-reactor // *Environmental Engineering Research*.– 2014.– V.9, №1.– Pp.31-37.
12. Ebrahimi A.A., Tarighi S., Ani A.B. Experimental and Kinetic Study of Catalytic Cracking of Heavy Fuel Oil Over E-CAT/MCM-41 // *Catalyst. Kinetics and Catalysis*.– 2016.– V.57.– Pp.610-616.
13. Сахибгареев С.Р., Бадикова А.Д., Цадкин М.А., Осипенко Е.В., Бурханова В.В., Абдрахманов Б.А., Гумерова Э.Ф. Каталитическая переработка диенового углеводорода в среде расплавленного катализатора // *Баш. хим. ж.*– 2021.– Т.28, №3.– С.65-69.
14. Сахибгареев С.Р., Цадкин М.А., Бадикова А.Д., Казанцева Д.И., Арсланова Я.М., Давудов М.Э. Каталитический крекинг тяжелого вакуумного газойля на хлорферратном катализаторе // *Вестник Башкирского университета*.– 2022.– Т.27, №4.– С.981-986.
15. Сахибгареев С.Р., Бадикова А.Д., Цадкин М.А., Султанова М.Р., Магсумова Л.Ф. Термокаталитическая деструкция мазута в присутствии хлорферратного катализатора // *Баш. хим. ж.*– 2023.– Т.30, №3.– С.58-63.
5. Lappas A. A., Iatridis D. K., Papapetrou M. C., Kopalidou E. P., Vasalos I. A. [Feedstock and catalyst effects in fluid catalytic cracking – Comparative yields in bench scale and pilot plant reactors]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, vol.278, pp.140-149.
6. Tsadkin M.A., Sakhibgareev S.R., Gumerova E.F., Badikova A.D. [New type jet turbulent contactor for sulfuric acid alkylation of isobutane with olefins]. *New Journal of Chemistry*, 2022, vol.46, no.46 pp.22322-22331.
7. Ershov D.S., Khafizov A.R., Mustafin I.A., Stankevich K.E., Gantsev A.V., Sidorov G.M. [Current state and development trends of the catalytic cracking process]. *Fundamental research*, 2017, no.12, pp.282-285.
8. Kontorovich A.E., Eder L.V. *Novaya paradigma strategii razvitiya syr'evoy bazy nefte dobyvayushchey promyshlennosti rossiiskoi federatsii* [New paradigm of the strategy for the development of raw material base of the oil industry of the Russian Federation]. *Mineral'nye resursy Rossii. Ekonomika i upravlenie* [Mineral Resources of Russia. Economics and Management], 2015, no.5, pp.8-17.
9. Akhmetov S.A. *Tekhnologiya glubokoy pererabotki nefi i gaza* [Technology of deep processing of oil and gas] Ufa, Gilem, 2002, 627 p.
10. Kondrasheva N. K., Vasil'ev V.V., Boitsova A.A. [Study of Feasibility of Producing High-Quality Petroleum Coke from Heavy Yarega]. *Oil Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2017, no.6, pp.663-669.
11. Kim J.-S. [Pyrolysis of plastic waste using the non-catalytic hamburgprocess and a catalytic process using the cycled-spheres-reactor]. *Environmental Engineering Research*, 2014, vol.9, no.1, pp.31-37.
12. Ebrahimi A.A., Tarighi S., Ani A.B. [Experimental and Kinetic Study of Catalytic Cracking of Heavy Fuel Oil Over E-CAT/MCM-41]. *Catalyst. Kinetics and Catalysis*, 2016, vol.57, pp.610-616.
13. Sakhibgareev S.R., Badikova A.D., Tsadkin M.A., Osipenko E.V., Burkhanova V.V., Abdrakhmanov B.A., Gumerova E.F. *Kataliticheskaya pererabotka dienovogo uglevodoroda v srede rasplavlennogo katalizatora* [Catalytic processing of diene hydrocarbon in the medium of molten catalyst]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], , 2021, vol.28, no.3, pp.65-69.
14. Sakhibgareev S.R., Tsadkin M.A., Badikova A.D., Kazantseva D.I., Arslanova Ia.M., Davudov M.E. *Kataliticheskii kreking tiazhelogo vakuumnogo gazoilia na khlorferratnom katalizatore* [Catalytic cracking of heavy vacuum gas oil on chloroferrate catalyst]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of Bashkir University], 2022, vol.27, no.4, pp.981-986.
15. Sakhibgareev S.R., Badikova A.D., Tsadkin M.A., Sultanova M.R., Magsumova L.F. *Termokataliticheskaya destrukttsiia mazuta v prisutstvii khlorferratnogo katalizatora* [Thermocatalytic destruction of fuel oil in the presence of chloroferrate catalyst]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2023, vol.30, no.3, pp.58-63.

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

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МОДИФИКАТОРОВ И НАПОЛНИТЕЛЕЙ В ПОРОШКОВЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра «Материаловедение и защита от коррозии»
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: o.r.latypov@mail.ru

² ООО «УралЭнергоРесурс»
455000, г. Магнитогорск, пр. Metallurgov, 12; e-mail: info@uer74.ru

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

EFFICIENCY OF USING MODIFIERS AND FILLERS IN POWDER PAINT AND VARNISH MATERIALS

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

² LLC «UralEnergoResurs»
12, Prospekt Metallurgov Str., 455000, Magnitogorsk, Russia; e-mail: info@uer74.ru

Рассматриваются вещества, которые могут быть использованы в качестве модификаторов и наполнителей для изменения основных свойств и возможности применения порошковых лакокрасочных материалов для защиты нефтегазового оборудования от коррозии. Наиболее применяемыми модификаторами являются пластификаторы, отвердители, термофотостабилизаторы, антистатикеры и стабилизаторы. Применение модификаторов и наполнителей позволяет существенно расширить область применения термопластичных покрытий в нефтегазовой отрасли, обеспечить их рентабельность и конкурентоспособность на рынке лакокрасочных материалов.

Ключевые слова: модификаторы; пленкообразователь; порошковые лакокрасочные материалы; стабилизаторы; термопластичное покрытие; пластификаторы; отвердители; термофотостабилизаторы

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

The article provides information on the need to improve the properties of thermoplastic coatings by adding modifiers and fillers. It examines substances that can be used as modifiers and fillers to change the basic properties and the possibility of using powder paints and varnishes to protect oil and gas equipment from corrosion. The most commonly used modifiers are plasticizers, hardeners, thermal and photo-stabilizers, anti-aging agents and stabilizers. The use of modifiers and fillers can significantly expand the scope of application of thermoplastic coatings in the oil and gas industry, ensure their profitability and competitiveness in the paint and varnish market.

Keywords: film former; hardeners; modifiers; plasticizers; powder paints and varnishes; stabilizers; thermoplastic coating; thermal and photostabilizers.

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

Применение порошковых лакокрасочных материалов (ПЛКМ) в качестве термопластичных защитных покрытий в последнее время получило широкое распространение во всем мире. Наиболее перспективными из них являются покрытия на основе полиолефинов, в первую очередь, из полиэтилена. Такие покрытия имеют хорошую адгезию, эластичность, стойкость к воздействию воды и атмосферы, в связи с чем они могут применяться в качестве антикоррозионных, химически стойких, антифрикционных, декоративных и электроизоляционных.

ПЛКМ представляют собой многокомпонентные дисперсные системы, которые состоят из твердых частиц – пленкообразователей, модификаторов и пигментов. Улучшение свойств порошковых красок и покрытий может быть достигнуто посредством химической и физической модификации пленкообразователей¹⁻³. В качестве модификаторов в порошковых красках часто выступают олигомеры, мономеры или полимеры. При составлении рецепта порошковой краски необходимо регулировать такие параметры, как сыпучесть порошков, температуру текучести и вязкость расплавов^{4, 5}. Например, введение эпоксидных олигомеров в массовой доле от 5 до 20 % в порошковые краски на основе полиолефинов (полиэтилена, поливинилхлорида, полифторолефинов) существенно повышают адгезионную прочность, твердость, теплостойкость и противокоррозионную устойчивость термопластичных покрытий на их основе⁶.

Для улучшения свойств порошковых красок, созданных на основе полиолефинов, перспективными являются мономеры^{7, 8}. Мономеры в составе краски могут применяться в жидкой и в кристаллической твердой форме⁴. Мономер выступает в качестве своеобразного пластификатора пленкообразователя до температуры распада инициатора. Он снижает температуру текучести и вязкость расплава, что способствует лучшему формированию покрытия. Инициирование процесса полимеризации приводит к образованию нового полимера в среде основного пленкообразователя. За счет соотношения компонентов, типа инициатора и природы полимерно-мономерной пары можно получить как гомогенные, так и гетерогенные пленки в виде просто механической смеси разнородных полимеров или же привитых полимеров и сополимеров⁹⁻¹².

Также в качестве модификатора полиэтиленовых покрытий нередко используют отвердители или структурирующие добавки. Тип отверждающей системы влияет на многие свойства порошковых красок: стабильность, условия отверждения, внешний вид, механические, электрические и

защитные свойства образующихся покрытий. Например, для активации процесса отверждения снижения температуры или ускорения формирования покрытий применяют ускорители, или активаторы, сочетая их с соответствующими отвердителями¹³. Структурирующими агентами для полиэтилена являются органические пероксиды, такие как бензоилпероксид и дикумилпероксид, а также 2,5-диметил-2,5-ди-*трет*-бутилпероксигексан, 1,3-ди-*трет*-бутилпероксиизопропилбензол, сера и другие серосодержащие соединения, такие как дибензтиазилдисульфид и меркаптобензтиазол. Кроме того, к числу структурирующих агентов относятся хинон-М-галогенимиды, пероксикарбонаты, азиды и силаны¹⁴.

Скорость химического отверждения в значительной степени зависит от количества и равномерности распределения структурирующих агентов в массе полимера. Одним из эффективных методов является диффузионный, при котором полимер в виде порошка или гранул обрабатывается раствором отвердителя в углеводородном растворителе. После завершения процесса диффузии растворитель удаляют, а полимер отверждается¹⁵. Частой добавкой для порошковых полиэтиленовых красок является дикумилпероксид. Полиэтилена, вводя в него дикумилпероксид. Количество сшивающих добавок обычно составляет 0.2–3.0 массовых долей. Структурирование пероксидами ускоряется в присутствии небольших количеств серы и серосодержащих соединений каптакса, альтакса, тиурамдисульфида¹⁶⁻¹⁹.

Структурирование полиэтилена существенно уменьшает степень кристалличности, изменяет морфологию надмолекулярных структур, образуя мостичные связи, характер которых зависит от условий проведения процесса. Эти изменения в структуре положительно сказываются на свойствах полиэтилена и получаемых из него покрытий^{20, 21}. Снижается модуль упругости полимера и увеличиваются прочность при растяжении, относительное удлинение и адгезия покрытий¹⁴. На рис. 1 представлены кривые растяжения термопластичного покрытия на основе полиэтилена после выдержки в камере солнечной радиации в течение 500 ч с применением различных модификаторов, полученные с помощью универсальной испытательной машины UTM 4204.

Кривые 1 и 2 (справа) иллюстрируют значительное увеличение относительного удлинения и прочность при растяжении после испытания в камере солнечной радиации Sonacme SX-1000H. Согласно рисунку видно, что после испытаний значение прочности при разрыве и относительного удлинения при разрыве было более 95% от начального значения. Запас прочности покрытий,

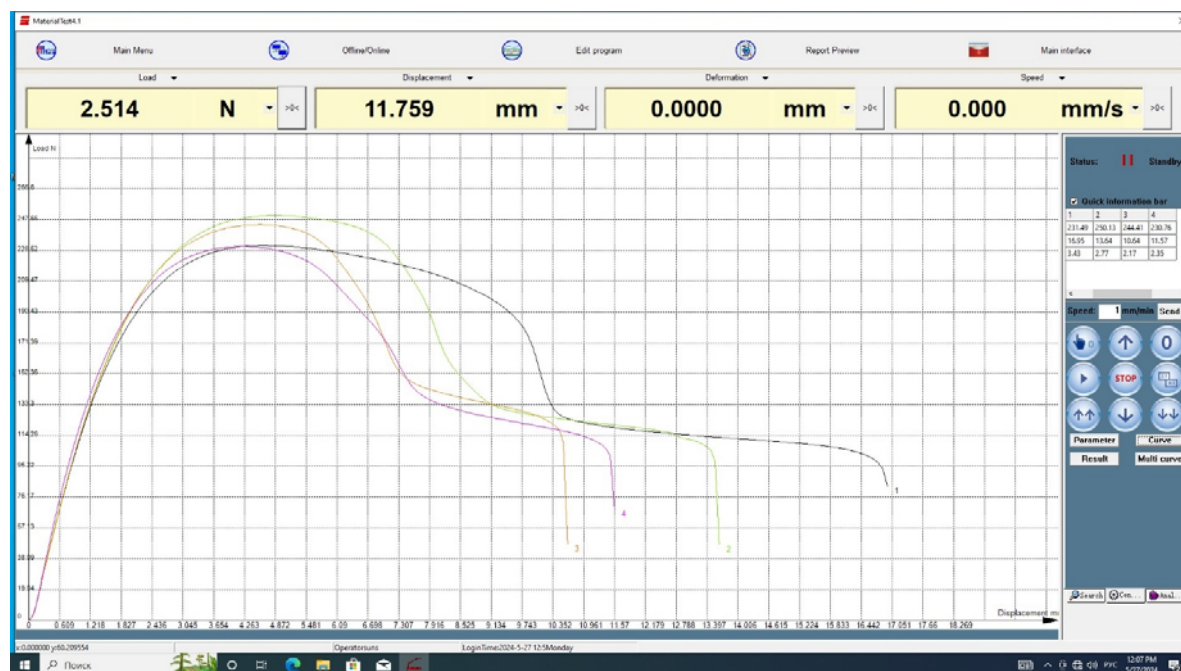


Рис. 1. Кривые растяжения для термопластичного покрытия на основе полиэтилена после выдержки в камере солнечной радиации

представляющий собой отношение разрушающего напряжения при растяжении к величине внутренних напряжений, возрастает от 2 до 5 раз. Отмечается, что адгезия образцов к стали при структурировании в присутствии дикумилпероксида увеличивается также в 2–5 раз. Таким образом, вероятность растрескивания и отслаивания покрытий при длительной эксплуатации резко уменьшается⁷. Весьма важным является также повышение тепло- и морозостойкости полиэтиленовых покрытий при структурировании. Полимер, сшитый с помощью дикумилпероксида (2–3 %) или радиационным облучением, имеет рабочую температуру выше 90 °С и выдерживает кратковременный нагрев до 132 °С, тогда как эти температуры для исходного полимера равны соответственно 80 и 100 °С. Температурный интервал эксплуатации при этом увеличивается, и составляет уже от минус 65 до 130 °С⁵.

Термопластичные покрытия часто эксплуатируются в атмосферных условиях при воздействии солнечной радиации, вызывающей усиленную термо- и фотодеструкцию полимеров. Поэтому термофотостабилизатор в рецептуре краски является важным модификатором. Для большинства полимерных пленкообразователей наиболее подходят такие антистарители, как производные оксифенона (например, 2-гидрокси-4-октоксибензофенон), бензотриазолов (тинувин П), бензоилферроценов, а также эфиры салициловой кислоты (фенилсалицилат). Из пигментов для всех полимеров хорошо зарекомендовал себя тех-

нический углерод, вводимый с массовой долей от 1.5 до 4.0 %, а для полиолефинов, в частности, оксид цинка с массовой долей до 10%¹³.

Чтобы улучшить сыпучесть порошков, обычно добавляют высокодисперсные минеральные и органические вещества: аэросил, мел, диоксид титана, технический углерод, порошки полимеров. Также себя зарекомендовали синтетические препараты, получаемые путем обработки силанами и другими веществами диоксида кремния и известные под фирменными названиями: силанокс, силоид, букпаудефлоу¹². Их вводят в количестве 0.5–1.5 % в готовую краску путем сухого смешения и потому нередко называют вторичными добавками. За счет гидрофобности они адсорбируются на поверхности частиц краски, образуя разделяющий монослой с низким коэффициентом трения. Иногда для улучшения сыпучести и снижения электризуемости частиц порошковой краски в нее вносят небольшие количества антистатических препаратов: технический углерод, оксид алюминия, а также добавки стеарата цинка и некоторых ПАВ, например, октадециламина и др.

Для устранения дефектов покрытий, образующихся при их нанесении (кратеров, проколов, шагрени и т.п.) в состав порошковых красок вводят модификаторы, позволяющие изменять вязкость и поверхностное натяжение расплавов и тем самым улучшить декоративные свойства покрытий. В случае термопластичных пленкообразователей для улучшения растекания используют летучие или летучие низкомолекулярные веще-

ства, совместимые с пленкообразователем в расплаве, снижающие температуры плавления или текучести полимера или же уменьшающие вязкость расплавов. При этом вводят следующие добавки: стеарат цинка, парафин, антрацен, фенантрен, спирты (цетиловый, стеариловый), эфиры глицерина (монорицинолевый), стеариновую кислоту, сульфонат кальция и др.¹⁴ Применение агентов растекания также положительно сказывается на увеличении адгезионной прочности термопластичных покрытий.

Для снижения температуры и времени формирования термопластичных покрытий в пленкообразователь обязательно вводят пластификаторы. Пластифицировать порошковые пленкообразователи можно как жидкими, так и твердыми пластификаторами. Первые применяют как непосредственно в жидком состоянии, так и в латентной форме – в капсулированном виде или адсорбированными на цеолитах или других активных наполнителях. Пределы введения жидких пластификаторов определяются температурой стеклования пластифицированной системы. Полимер после пластификации должен оставаться в застеклованном состоянии. Но даже в этом случае вследствие проявления капиллярных сил жидкости, адсорбированной на частицах, наблюдается их частичная агрегация, и сыпучесть порошков заметно падает¹². Твердыми пластификаторами служат различные нелетучие, совместимые с полимером кристаллические низкомолекулярные вещества с температурой плавления 50–200 °С. Их можно вводить в порошковые смеси в достаточно больших количествах как в виде расплава, обрабатывая полимер при нагревании, так и путем механического смешения порошков. Твердые пластификаторы в отличие от жидких в меньшей степени снижают сыпучесть порошков, но их технологически легче вводить в композицию краски. Пластификаторами для полиэтилена могут служить вазелиновое масло, антрацен, трифенилфосфат, малеиновая кислота.

Пластифицированные композиции имеют более низкие значения температуры текучести и вязкости расплава; соответственно снижается и температура формирования покрытий. Таким образом, добавка пластификатора влияет на вязкость расплавов полимеров так же, как и повышение температуры. Существенна роль пластификаторов и в регулировании свойств покрытий.

Пластификаторы изменяют и многие другие свойства покрытий: снижают модуль упругости и твердость, увеличивают гибкость, относительное и остаточное удлинение. Для многих пластифицированных покрытий характерна более высокая адгезия по сравнению с непластифицированными.

Вероятно, вследствие понижения вязкости расплавов при пластификации усиливаются микро-реологические явления в пограничных слоях, благоприятствующие установлению контакта пленки с подложкой⁵.

Следует отметить, что стабилизаторы порошковых покрытий должны не только оказывать эффективное стабилизирующее действие, но и быть нелетучими и не влиять отрицательно на адгезионную прочность. Кроме того, предпочтительнее использовать твердые составы, поскольку их легче вводить обычным механическим смешением. Стабилизирующие вещества характеризуют избирательное действие и специфичность для каждого вида полимеров. В плане адгезионной прочности полиолефинов лучше всего показали себя серосодержащие стабилизаторы.

Таким образом, в связи с тем, что покрытие подвергается одновременному воздействию коррозионной технологической среды и природным факторам (ультрафиолетовое излучение, перепады температур и т.п.), пленкообразователь порошковой краски требует значительной модификации. Чтобы повысить стойкость покрытий к фотостарению, используют фотостабилизаторы. Самыми распространенными из них считаются производные оксibenзофенона, бензтриазолов, бензоилферроценов и эфиры салициловой кислоты. Некоторые марки полиолефинов уже промышленно выпускают в стабилизированном виде.

Для предотвращения дефектов покрытия в состав краски вводятся добавки, которые позволяют изменить поверхностное натяжение и вязкость расплавов. Для улучшения растекания состава на полиэтилене добавляется стеарат цинка, парафин, антрацен, фенантрен. Для многих порошковых красок широко распространено использование сополимеров алкилакрилатов, которые дополняет винилацетат, винилбутиловый эфир, 2-этилгексилакрилат и другие мономеры, количество которых составляет 0.3–2 %. Наибольшую эффективность показывают акрилатные сополимеры, молекулярная масса которых составляет от 1500 до 20000. Не менее результативны такие добавки как поливинилбутираль и поливинилбутиловый эфир или препарат модафлу. В большинстве случаев применение агентов растекания оказывает положительное влияние на адгезионную прочность покрытия.

Чтобы улучшить сыпучесть порошков, обычно используют твердые высокодисперсные минеральные и органические вещества. С этой же целью вводится в порошковые покрытия небольшое количество антистатических препаратов, среди которых оксид алюминия, стеарат цинка и некоторые ПАВ, к примеру, октадециламин.

Литература

1. Бондарь М.А., Латыпов О.Р. Подбор технологической основы интеллектуального антикоррозионного покрытия для защиты нефтеперерабатывающего оборудования // Вестник Югорского государственного университета. – 2024. – Т.20, №2. – С.47-53.
2. Шишонюк М.В. Современные полимерные материалы. – Минск: Высшая школа, 2017. – 273 с.
3. Мюллер Б., Пот У. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур. – М.: Пэйн-Медиа, 2007. – 234 с.
4. Бондарь М.А. Латыпов О.Р., Бугай Д.Е. Разработка состава интеллектуального покрытия для защиты от коррозии оборудования нефтепереработки // Инженерная физика. – 2023. – №7. – С.3-6.
5. Прокопчук Н.Р., Шутова А.Л., Казаков П.П. Химия и физика пленкообразующих веществ. – Минск: БГТУ, 2014. – 365 с.
6. Крыжановский В.К., Бурлов В.В. Прикладная физика полимерных материалов. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. гос. технол. ин-та (техн. ун-та), 2001. – 261 с.
7. Наумова Л.Н., Ватаман В.Ю., Сущенко Н.А., Гетманов С.Н. Разработка компонентного состава порошковой краски с антистатическими свойствами на основе полиэфирной смолы // Вестник Сыктывкарского университета. Серия 2: Биология. Геология. Химия. Экология. – 2023. – № 2 (26). – С. 54-69.
8. Галыгин В.Е., Баронин Г.С., Таров В.П., Завражин Д.О. Современные технологии получения и переработки полимерных и композиционных материалов. – Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. – 180 с.
9. Барабанов С.Н., Карасева Т.Е. Исследование технологии напыления полимерных порошковых красок, полученных электростатическим способом // Научные вести. – 2023. – №11(64). – С.61-66.
10. Яковлев А.Д. Актуальные вопросы технологии порошковых лакокрасочных материалов и покрытий // Лакокрасочные материалы. – 2004. – №4. – С.2-24.
11. Кухта Т.Н., Прокапчук Н.Р. Пленкообразователи порошковых красок и их отвердители // Труды БГТУ. – 2018. – Серия 2, №1. – С.40-52.
12. Stoye D., Freitag W. Paints, coatings and solvents. – New York: Basel: Cambridge; Tokyo: Wiley-VCH, 1998. – 423 p.
13. Яковлев А.Д. Современные порошковые лакокрасочные материалы // Лакокрасочные материалы. – 2004. – №1-2. – С.2-24.
14. Spyrou E. Powder Coatings. Chemistry and Technology. – Vincentz Network, 2012. – 380 p.
15. Yamshchikova S.A., Nasibullina O.A. Selection of Protective Coating System for Tank Inner Surface // Materials Science Forum. – 2023. – V.1083. – Pp.178-182.
16. Барабанов С.Н., Карасева Т.Е. Исследование технологических параметров порошковых покрытий // Научные горизонты. – 2023. – №6(70). – С.91-96.
17. Федяев В.Л., Галимов Э.Р., Беляев А.В. Многофакторная параметризация адгезионной прочности полимерных порошковых покрытий // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. – 2023. – Т.79, №3. – С.63-69.

References

1. Bondar' M.A., Latypov O.R. *Podbor tekhnologicheskoy osnovy intellektual'nogo antikorroziionnogo pokrytiya dlya zashchity neftepererabatyvayushchego oborudovaniya* [Selection of a technological basis for an intelligent anti-corrosion coating to protect oil refining equipment]. *Vestnik Yugorskogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of the Yuga State University], 2024, vol.20, no.2, pp.47-53.
2. Shishonok M.V. *Sovremennye polimernye materialy* [Modern polymer materials]. Minsk, Vysshaya Shkola Publ., 2017, 273 p.
3. Myuller B., Pot U. *Lakokrasochnye materialy i pokrytiya* [Paints and varnishes and coatings. Principles of formulation]. Moscow, Paint-Media Publ., 2007, 234 p.
4. Bondar M.A. Latypov O.R., Bugai D.E. *Razrabotka sostava intellektual'nogo pokrytiya dlya zashchity ot korrozii oborudovaniya neftepererabotki* [Development of an intelligent coating composition for corrosion protection of oil refining equipment]. *Inzhenernaya fizika* [Engineering Physics], 2023, no.7, pp.3-6.
5. Prokopchuk N.R., Shutova A.L., Kazakov P.P. *Khimiya i fizika plenkoobrazuyushchikh veshchestv* [Chemistry and physics of film-forming substances]. Minsk, BSTU Publ., 2014, 365 p.
6. Kryzhanovsky V.K., Burlov V.V. *Prikladnaya fizika polimernykh materialov* [Applied physics of polymer materials]. Saint-Petersburg, SPSIT(TU) Publ., 2001, 261 p.
7. Naumova L.N., Vataman V.Yu., Sushchenko N.A., Getmanov S.N. *Razrabotka komponentnogo sostava poroshkovoy kraski s antistaticheskimi svoystvami na osnove poliefirnoy smoly* [Development of the component composition of powder paint with antistatic properties based on polyester resin]. *Vestnik Syktyvskarskogo universiteta. Seriya 2: Biologiya. Geologiya. Khimiya. Ekologiya* [Bulletin of Syktyvkar University. Episode 2: Biology. Geology. Chemistry. Ecology], 2023, no.2 (26), pp.54-69.
8. Galygin V.E., Baronin G.S., Tarov V.P., Zavrazhin D.O. *Sovremennyye tekhnologii polucheniya i pererabotki polimernykh i kompozitsionnykh materialov* [Modern technologies for the production and processing of polymer and composite materials]. Tambov, TSTU Publ., 2012, 180 p.
9. Barabanov S.N., Karaseva T.E. *Issledovaniye tekhnologii napyleniya polimernykh poroshkovykh krasok, poluchennykh elektrostaticheskim sposobom* [Study of the technology of spraying polymer powder paints obtained by electrostatic method]. *Nauchnyye vesti* [Scientific news], 2023, no.11(64), pp.61-66.
10. Yakovlev A.D. *Aktual'nyye voprosy tekhnologii poroshkovykh lakokrasochnykh materialov i pokrytiy* [Current issues in the technology of powder paints and coatings]. *Lakokrasochnyye materialy* [Paints and varnishes], 2004, no.4, pp.2-24.
11. Kukhta T.N., Prokapchuk N.R. *Plenkoobrazovateli poroshkovykh krasok i ikh otverditeli* [Film formers of powder paints and their hardeners]. *Trudy BG TU* [Proceedings of BSTU], 2018, Ser.2, no.1, pp.40-52.
12. Stoye D., Freitag W. [Paints, coatings and solvents]. New York, Basel, Cambridge, Tokyo, Wiley-VCH, 1998, 423 p.
13. Yakovlev A.D. *Sovremennyye poroshkovyye lakokrasochnyye materialy* [Modern powder paints and

18. Бондарь М.А., Латыпов О.Р., Латыпова Д.Р., Куэли А.К., Тляшева Р.Р., Бугай Д.Е. Разработка состава интеллектуального покрытия для защиты нефтеперерабатывающего оборудования от коррозии // Нефтегазовое дело. – 2022. – Т.20, №2. – С.111-119.
19. Мухитдинов М.Б. Разработка оптимальных составов композиционных полимерных материалов для покрытия рабочей поверхности форм в производстве железобетонных изделий // Universum: технические науки. – 2023. – №12-3(117). – С.52-63.
20. Скороходова О.Н., Казакова Е. Е. Неорганические пигменты и их применение в лакокрасочных материалах. – М.: Пэинт-Медиа, 2005. – 22 с.
21. Головин В.А., Щелков В.А., Рашутин Н.А. Микрокапсулированные и активные добавки для повышения антинакипных свойств полимерных противокоррозионных покрытий // Коррозия: защита материалов и методы исследований. – 2023. – №4. – С.131-141.
14. Spyrou E. [Powder Coatings. Chemistry and Technology]. Vincentz Network, 2012, 380 p.
15. Yamshchikova S.A., Nasibullina O.A. [Selection of Protective Coating System for Tank Inner Surface]. *Materials Science Forum*, 2023, vol.1083, pp.178-182.
16. Barabanov S.N., Karaseva T.E. *Issledovaniye tekhnologicheskikh parametrov poroshkovykh pokrytiy* [Research of technological parameters of powder coatings]. *Nauchnyye gorizonty* [Scientific horizons], 2023, no.6(70), pp.91-96.
17. Fedyaev V.L., Galimov E.R., Belyaev A.V. *Mnogofaktornaya parametrizatsiya adgezionnoy prochnosti polimernykh poroshkovykh pokrytiy* [Multifactor parameterization of the adhesive strength of polymer powder coatings]. *Vestnik Kazanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. A.N. Tupoleva* [Bulletin of the Kazan State Technical University named after. A.N. Tupolev], 2023, vol.79, no.3, pp.63-69.
18. Bondar' M.A., Latypov O.R., Latypova D.R., Kueli A.K., Tlyasheva R.R., Bugay D.Ye. *Razrabotka sostava intellektual'nogo pokrytiya dlya zashchity neftepererabatyvayushchego oborudovaniya ot korrozii* [Development of an intelligent coating composition to protect oil refining equipment from corrosion]. *Neftgazovoye delo* [Oil and Gas Business], 2022, vol.20, no.2, pp.111-119.
19. Mukhitdinov M.B. *Razrabotka optimal'nykh sostavov kompozitsionnykh polimernykh materialov dlya pokrytiya rabochey poverkhnosti form v proizvodstve zhelezobetonnykh izdeliy* [Development of optimal compositions of composite polymer materials for coating the working surface of forms in the production of reinforced concrete products]. *Universum: tekhnicheskiye nauki* [Universum: technical sciences], 2023, no.12-3(117), pp.52-63.
20. Skorokhodova O.N., Kazakova E.E. *Neorganicheskiye pigmenty i ikh primeneniye v lakokrasochnykh materialakh* [Inorganic pigments and their application in paints and varnishes]. Moscow, Paint-Media, 2005, 22 p.
21. Golovin V.A., Shchelkov V.A., Rashutin N.A. *Mikrokapsulirovannyye i aktivnyye dobavki dlya povysheniya antinakupnykh svoystv polimernykh protivokorroziionnykh pokrytiy* [Microencapsulated and active additives to improve the anti-scale properties of polymer anti-corrosion coatings]. *Korroziya: zashchita materialov i metody issledovaniy* [Corrosion: protection of materials and research methods], 2023, no.4, pp.131-141.

Г. М. Хамадалиева (асс.), О. А. Баулин (к.т.н., доц.), М. Н. Рахимов (д.т.н., проф.),
П. Э. Мансурова (студ.), И. П. Пермяков (студ.)

НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН КАК АЛЬТЕРНАТИВА ДЕПРЕССОРНЫМ ПРИСАДКАМ

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

G. M. Khamadalieva, O. A. Baulin, M. N. Rakhimov, P. E. Mansurova, I. P. Permyakov

LOW MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE AS AN ALTERNATIVE TO COLD FLOW IMPROVERS

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

Рассмотрена возможность применения низкомолекулярного полиэтилена – побочного продукта производства полиэтилена высокого давления ООО «Газпром нефтехим Салават» в качестве альтернативы депрессорным присадкам. Показана его эффективность при концентрации 0.2% мас. на трех образцах дизельного топлива с максимальным депрессорным эффектом 14 °C от использования низкомолекулярного полиэтилена в чистом виде и 9 °C совместно с растворителем – кубовым остатком бутиловых спиртов в соотношении 1:3.

Ключевые слова: депрессорная присадка; депрессорный эффект; дизельное топливо; кубовый остаток бутиловых спиртов; молекулярно-массовое распределение; низкомолекулярный полиэтилен; низкотемпературные свойства; полимер; сополимер этилена с винилацетатом.

В последние годы наблюдается увеличение объема производства зимнего дизельного топлива на внутреннем рынке России ¹.

Низкотемпературные свойства, как один из важнейших показателей качества дизельного топлива, определяют работу двигателя при отрицательных температурах окружающей среды, а также условия перекачки, хранения и слива топлива.

Наиболее рациональным способом улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив является введение в них депрессорных присадок ²⁻⁴, в качестве которых используются вещества химической природы ⁵:

- сополимеры этилена с полярными мономерами (сополимеры этилен-винилацетата и их композиции, тройные сополимеры на основе этилена

The article considers the possibility of using low molecular weight polyethylene (by-product of high-pressure polyethylene production by LLC Gazprom Neftekhim Salavat) as cold flow improvers. Its effectiveness is shown at a concentration of 0.2% by weight, on the three samples of diesel fuel with a maximum depressive effect of 14 °C from the use of low molecular weight polyethylene in pure form and 9 °C together with a solvent – a cubic residue of butyl alcohols in a ratio of 1:3.

Key words: cold flow improver; cubic residue of butyl alcohols; depressor effect; diesel fuel; ethylene copolymer with vinyl acetate; low molecular weight polyethylene; low temperature properties; molecular weight distribution; polymer.

и винилацетата, сополимеры этилена с другими полярными мономерами);

- продукты полиолефинового типа (сополимеры этилен-пропилена, этилен-пропилен-диена и продукты их деструкции, сополимеры альфа-олефинов, модифицированные полиолефины);

- полиметакрилатные присадки (полиалкил(мет)акрилаты, сополимеры алкил(мет)акрилатов);

- химические вещества неполимерного типа (алкилнафталины; эфиры многоатомных кислот и спиртов; амиды, содержащие длинные алкилы).

Известно, что наиболее эффективны в качестве депрессоров полимерные присадки, среди которых чаще всего предпочтение отдается сополимерам этилена с винилацетатом ⁶.

В настоящей работе с целью расширения ассортимента отечественных присадок, а также для квалифицированного использования побочных

Дата поступления 15.09.24

продуктов нефтехимических производств нами в качестве альтернативы депрессорным присадкам был исследован низкомолекулярный полиэтилен (НМПЭ) – побочный продукт производства полиэтилена высокого давления ООО «Газпром нефтехим Салават».

Материалы и методы

Исследуемый образец НМПЭ характеризуется динамической вязкостью расплава 20–400 МПа·с и температурой каплепадения 55–90 °С.

ИК-спектр рассматриваемого образца НМПЭ получен на приборе Nicolet 6700 фирмы «Thermo Electron Corporation» с помощью приставки Smart Orbit в области 400–4000 см⁻¹ и представлен на рис. 1.

ИК-спектр исследуемого образца НМПЭ характеризуется наличием *α*- и симметрических валентных и деформационных колебаний –CH₃ и –CH₂ (2957, 2917, 2849, 1463, 1377, 720 см⁻¹). Частота 1644 см⁻¹ отвечает валентным колебаниям связи –C=C– в RHC=CH₂. Частоты поглощений 1302 (вверные колебания CH₂) и 1143 см⁻¹ (маятниковые колебания метильной группы –CH₃) указывают на неразветвленные углеводородные цепи, а непlosкие деформационные колебания группы C–H в –C=C–H (частоты 888, 772, 729 см⁻¹) характерны для непредельных углеводородов.

Молекулярно-массовое распределение и молекулярная масса НМПЭ были проанализированы на высокотемпературном гель-проникающем хроматографе GPC-IR от Polymer Char при 160 °С в 1,2,4-трихлорбензоле (рис. 2).

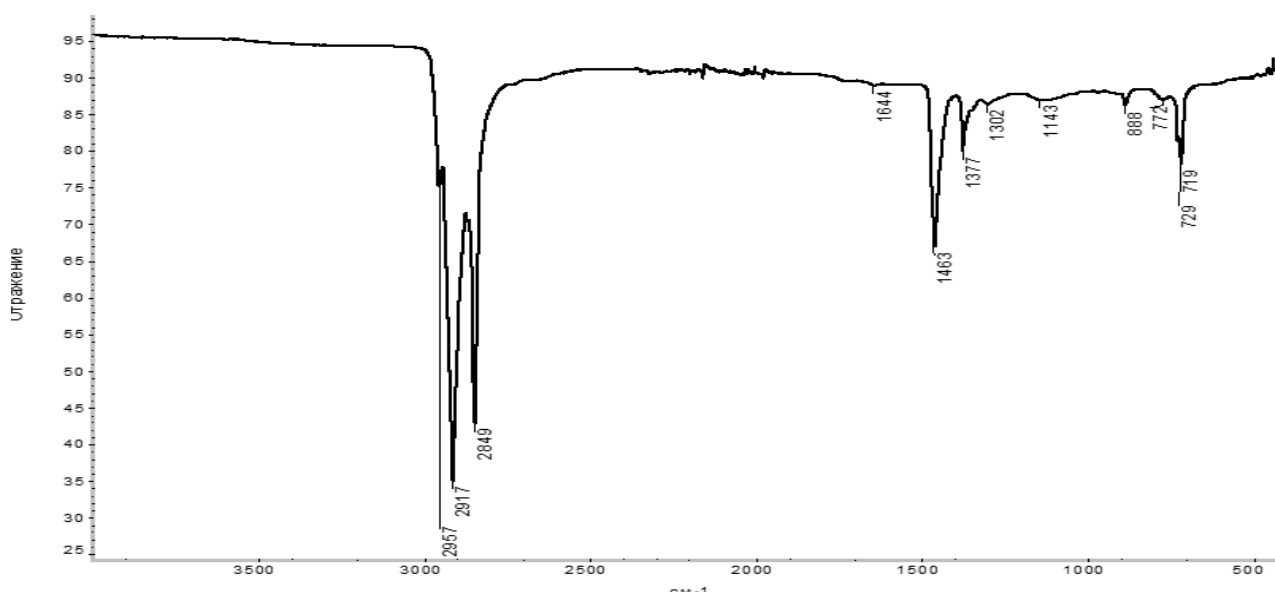
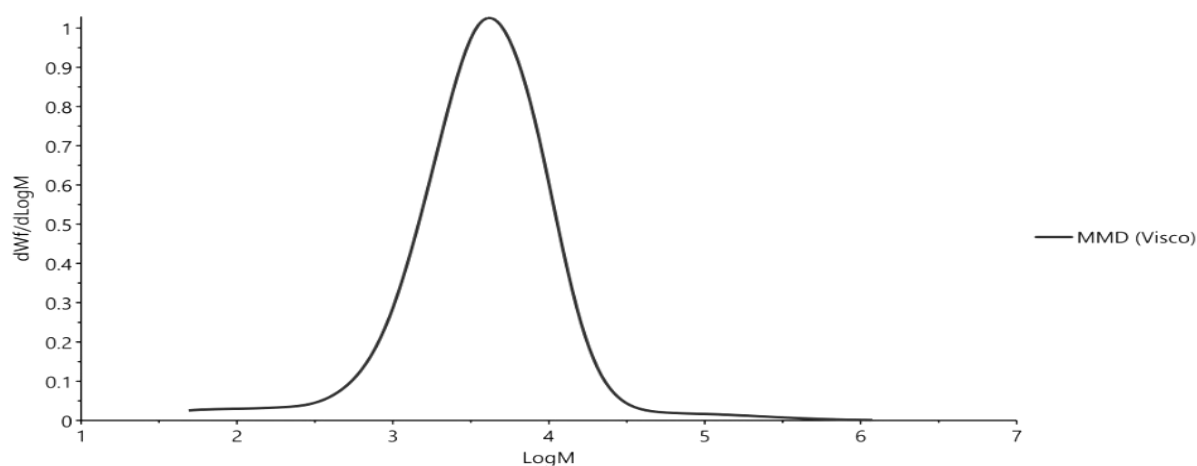


Рис. 1. ИК-спектр исследуемого образца НМПЭ



Results

	Mp (g/mol)	IV Bulk (dL/g)	Mw UC (g/mol)	Mn UC (g/mol)	Mz UC (g/mol)	Mw / Mn	Name	Mz +1 (g/mol)
24-0450	3124	0.1284	7809	1682	117257	4.64	LMPE 1	150242
24-0449	3124	0.1291	7597	1494	102426	5.08	LMPE 1	140597

Рис. 2. Результаты исследования образца НМПЭ методом гель-проникающей хроматографии

Показатели качества исследуемых образцов дизельного топлива

Показатели	Метод	Норма по ГОСТ 32511-2013	Образец 1	Образец 2	Образец 3
1. Фракционный состав, °С: начало кипения 10 20 30 40 50 60 70 80 90 95 конец кипения	ГОСТ 2177-99	при t=250°С перегоняется менее 65 % об. при t=350°С перегоняется не менее 85% об. менее 360 °С	172 213 234 251 268 282 295 310 323 341 351 355	186 225 245 259 270 284 296 308 326 345 350 359	166 214 223 248 265 279 292 305 319 333 349 358
2. Плотность при 20°С, кг/м ³	ГОСТ 33364-2015	820.0–845.0	844.7	836.8	840.8
3. Вязкость, мм ² /с	ГОСТ 33-2000	2.000–4.500	3.168	3.305	3.080
4. Температура вспышки, °С	ГОСТ Р ЕН ИСО 2719-2008	выше 55	79.8	76.7	64.7
5. Предельная температура фильтруемости, °С	ГОСТ 22254-92	А – плюс 5 В – 0 С – минус 5 D – минус 10 Е – минус 1 F – минус 20	–4	–3	–1
6. Скорректированный диаметр пятна износа, мкм	ГОСТ Р ИСО 12156-1-2006	не более 460	551	345	519
7. Массовая доля серы, мг/кг	ГОСТ 51947-02	не более 10	1	2	3
8. Содержание углеводородов, % - парафиновых - нафтеновых - ароматических	ГОСТ 12329		54.1 13.8 32.1	61.3 10.4 28.3	52.7 13.2 32.7

Исследования по улучшению низкотемпературных свойств проводились на дизельных топливах производства ООО «Газпром нефтехим Салават» (табл. 1).

Результаты и обсуждение

Эффективность НМПЭ на образцах дизельного топлива 1–3 при максимальной его концентрации с точки зрения расхода (0.2% мас.) представлена в табл. 2.

Таблица 2

Эффективность НМПЭ на образцах дизельного топлива производства ООО «Газпром нефтехим Салават»

Показатель	Образец 1	Образец 2	Образец 3
Предельная температура фильтруемости, °С	-8	-11	-15

С целью получения товарной формы депрессорной присадки нами в качестве растворителя был использован кубовый остаток бутиловых спиртов производства ООО «Газпром нефтехим Салават» с соотношением НМПЭ к растворителю 1:3. Результаты полученных исследований при

концентрации депрессорной присадки 0.2% мас. в образцах дизельного топлива представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты эффективности депрессорной присадки на образцах дизельного топлива производства ООО «Газпром нефтехим Салават»

Показатель	Образец 1	Образец 2	Образец 3
Предельная температура фильтруемости, °С	-7	-7	-10

Таким образом, НМПЭ показал высокую эффективность в отношении улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив производства ООО «Газпром нефтехим Салават». Максимальный депрессорный эффект от введения НМПЭ в чистом виде составил 14 и 9 °С совместно с растворителем, что позволяет производителям его рассматривать в качестве альтернативы дорогостоящим зарубежным присадкам.

Различная эффективность НМПЭ на образцах дизельного топлива обуславливается различной приемистостью депрессорных присадок к дизельным топливам различного происхождения⁷.

Литература

1. Электронный ресурс: <https://www.sostav.ru/blogs/32702/41325>. Дата публикации: 17.10.2023. (дата обращения: 1.11.2024)
2. Пачкалев А.Ю., Макарова О.В., Морозов А.Л., Смирнов Н.В., Мячин С.Г., Буйлов В.А., Лохматов С.В., Тарасов А.В. Увеличение производства зимнего дизельного топлива. Премия Министерства энергетики Российской Федерации 2020 // Химия и технология топлив и масел. – 2021. – №4(626). – С.26-32.
3. Рудяк К.Б., Полянский К.Б., Верещагин Н.В., Земцов Д.Б., Панов Д.М., Юмашева Т.М. Депрессорно-диспергирующие присадки к дизельному топливу. Компоненты, марки, новые технологии и разработки // Химия и технология топлив и масел. – 2022. – №5(633). – С.20-25.
4. Рудяк К.Б., Полянский К.Б., Верещагин Н.В., Сенин А.А., Козлова Г.А., Юмашева Т.М. Функциональные присадки к нефти и продуктам нефтепереработки на основе депрессорных присадок ООО «РН-ЦИР» // Химия и технология топлив и масел. – 2022. – №5. – С.26-28.
5. Деменин Е.С., Николаев А.К., Зарипова Н.А. Исследование применения депрессорных присадок зарубежными компаниями в трубопроводном транспорте высоковязких нефтей // Международный научно-исследовательский журнал. – 2020. – №5 (95). – С.94-97.
6. Тертерян Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. – М.: Химия, 1990. – 237 с.
7. Хамадалиева Г.М., Баулин О.А., Гильмутдинов А.Т., Хабарова К.И., Аюпова А.А. Влияние состава дизельных топлив на эффективность депрессорной присадки // Нефтегазовое дело. – 2024. – №4. – С.240-252.

References

1. <https://www.sostav.ru/blogs/32702/41325>. Date of publication: 17.10.2023. (date of application: 1.11.2024)
2. Pachkalev A.Yu., Makarova O.V., Morozov A.L., Smirnov N.V., Myachin S.G., Buylov V.A., Lokhmatov S.V., Tarasov A.V. *Uvelicheniye proizvodstva zimnego dizel'nogo topliva. Premiya Ministerstva energetiki Rossiyskoy Federatsii 2020* [Winter diesel fuel production increase.ministry of energy of the russian federation award 2020]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and technology of fuels and oils], 2021, no.4(626), pp.26-32.
3. Rudyak K.B., Polyansky K.B., Vereshchagin N.V., Zemtsov D.B., Panov D.M., Yumasheva T.M. *Depressorno-dispergiruyushchiye prisadki k dizel'nomu toplivu. Komponenty, marki, novyye tekhnologii i razrabotki* [Depressant-dispersing additives for diesel fuel. Components, brands, new technologies and developments]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and technology of fuels and oils], 2022, no.5(633), pp.20-25.
4. Rudyak K.B., Polyansky K.B., Vereshchagin N.V., Senin A.A., Kozlova G.A., Yumasheva T.M. *Funktsional'nyye prisadki k nefti i produktam neftepererabotki na osnove depressornykh prisadok OOO «RN-TSIR»* [Functional additives for oil and petroleum products based on depressant additives of RN-CIR LLC]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and technology of fuels and oils], 2022, no.5(633), pp.26-28.
5. Demenin E.S., Nikolaev A.K., Zaripova N.A. *Issledovaniye primeneniya depressornykh prisadok zarubezhnyimi kompaniyami v truboprovodnom transporte vysokovyzkikh neftey* [Investigation of the use of depressant additives by foreign companies in the pipeline transport of high-viscosity oils]. *Mezhdunarodnyi nauchno-issledovatel'skiy zhurnal* [International Scientific Research Journal], 2020, no.5 (95), pp.94-97.
6. Terteryan R.A. *Depressornye prisadki k neftyam, toplivam i maslam* [Depressant additives for oils, fuels and oils]. Moscow, Khimiya Publ., 1990, 237 p.
7. Khamadalieva G.M., Baulin O.A., Gilmudtinov A.T., Khabarova K.I., Ayupova A.A. *Vliyaniye sostava dizel'nykh topliv na effektivnost' depressornoy prisadki* [The influence of the composition of diesel fuels on the effectiveness of a depressor additive]. *Neftegazovoye delo* [Oil and gas business], 2024, no.4, pp.240-252.

А. Л. Ремизов (инж.-иссл.)^а, С. Н. Коледин (к.ф.-м.н., доц.)^б**РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ
ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО
ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ АРКТИЧЕСКОГО
ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА**

Уфимский государственный нефтяной технический университет,

^а лаборатория «Цифровой инжиниринг технологических процессов подготовки углеводородного сырья»,^б кафедра «Информационные технологии и прикладная математика»

450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: alcotico@vk.com

A. L. Remizov, S. N. Koledin

**SOFTWARE DEVELOPMENT FOR CATALYTIC PROCESS
SIMULATION OF ARCTIC DIESEL FUEL PRODUCTION**

Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: alcotico@vk.com

Представлены этапы и результаты создания программного обеспечения для моделирования многостадийной химической реакции на примере гидроизомеризации *n*-гексадекана, которое, в свою очередь, имеет возможность работы с более детализированными многостадийными реакциями, число стадий которых может достигать нескольких десятков. Результатом работы является программное обеспечение в виде оконного приложения, включающее графический интерфейс пользователя, для настройки параметров многостадийной химической реакции и расчета концентраций веществ относительно времени с момента начала моделируемой реакции.

Ключевые слова: гидроизомеризация; графический интерфейс пользователя; изодепарафинизация; компьютерное моделирование; математическая химия; многостадийная химическая реакция; программное обеспечение; система нелинейных дифференциальных уравнений; стехиометрическая матрица; численные методы; C++/CLI.

На практике для получения ожидаемого результата необходимо многократное проведение дорогостоящих и трудоемких экспериментов, например, при варьировании различных параметров: природы катализатора процесса, состава сырья, концентрации реагирующих веществ, температуры и давления процесса. Однако данный подход является дорогостоящим, поэтому использование компьютерной модели процесса

This article describes the stages and results of creating software for modeling a multistage chemical reaction using the example of the *n*-hexadecane hydroisomerization process, which in turn has the ability to work with more detailed multistage reactions, the number of stages of which may include several dozen. The result of the work is a software in the form of a window application, including a graphical user interface, for configuring the parameters of a multistage chemical reaction and calculating the concentrations of substances relative to the time from the start of the simulated reaction.

Key words: computer simulation; C++/CLI; GUI; hydroisomerization; isodeparaffinization; mathematical chemistry; multistage chemical reaction; numerical methods; software; stoichiometric matrix; system of nonlinear differential equations.

позволит как сократить расходы на проведение экспериментов, так и проанализировать поведение реакций в трудносоздаваемых условиях, например, при высоких температурах и давлении.

Процесс гидроизомеризации среднедистиллятных дизельных фракций на цеолитных алюмосиликатных катализаторах является наиболее перспективным способом получения дизельных фракций с низкой температурой застывания¹.

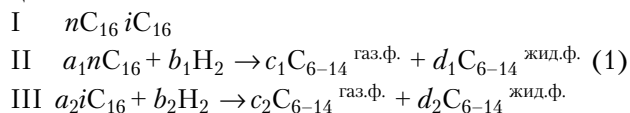
Одним из наиболее перспективных способов улучшения эксплуатационных характеристик

Дата поступления 05.09.24

дизельных фракций является процесс каталитической изодепарафинизации дизельных фракций. Процесс каталитической депарафинизации основан на селективном гидрокрекинге и гидроизомеризации высших *n*-парафинов дизельной фракции на бифункциональных катализаторах в изопарафины с улучшенными низкотемпературными свойствами (температура текучести, температура застывания и пр.)².

Модельной реакцией процесса изодепарафинизации *n*-парафинов среднестиллятных фракций является гидроизомеризация *n*-гексадекана, поскольку данный нормальный алкан линейного строения близок по своим характеристикам к дизельному топливу и является эталонным соединением при определении цетанового числа.

На основе имеющихся экспериментальных данных сформирована трехстадийная схема процесса:



где nC_{16} – *n*-гексадекан;
 iC_{16} – *изо*-гексадекан;
 H_2 – водород;
 $C_{6-14}^{\text{газ.ф.}}$ – углеводородные продукты в газовой фазе;
 $C_{6-14}^{\text{жид.ф.}}$ – углеводородные продукты в жидкой фазе;
 $a_1, b_1, c_1, d_1, a_2, b_2, c_2, d_2$ – коэффициенты веществ реакции.

Однако для программной реализации схема (1) является неудобной. Опираясь на методы математической химии, ее можно представить в виде произведения транспонированной матрицы стехиометрических коэффициентов и вектора-столбца скоростей стадии реакции^{3, 4}.

$$\bar{A} = \Gamma^T \bar{\omega};$$

$$\bar{\omega} = \begin{pmatrix} \omega_1 \\ \omega_2 \\ \vdots \\ \omega_s \end{pmatrix}, \quad \Gamma = \begin{pmatrix} v_{11} & v_{12} & \cdots & v_{1r} \\ v_{21} & v_{22} & \cdots & v_{2r} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ v_{s1} & v_{s2} & \cdots & v_{sr} \end{pmatrix}, \quad \bar{A} = \begin{pmatrix} \frac{dA_1}{dt} \\ \frac{dA_2}{dt} \\ \vdots \\ \frac{dA_r}{dt} \end{pmatrix}, \quad (2)$$

где $\bar{A}$ – вектор-столбец производных первого порядка от концентрации компоненты по времени;

Γ – стехиометрическая матрица;

$\bar{\omega}$ – вектор-столбец скоростей стадий реакции;

v_{ij} – стехиометрический коэффициент *j*-го вещества *i*-й стадии;

s – количество стадий реакции;

r – количество веществ, участвующих в реакции.

Следует отметить, что для продуктов стадии реакции стехиометрические коэффициенты имеют положительные значения, для реагентов – отрицательное, а для отсутствующих в данной стадии веществ – нулевое.

Метод матричного представления изменения концентраций веществ (2) удобен для представления информации в терминах высокоуровневых языков программирования, в том числе для реализации численного решения.

Важнейшим критерием использования того или иного метода компьютерного моделирования является его вычислительная эффективность, оцениваемая соотношением достигаемой точности и необходимых вычислительных затрат⁵.

Точность полученных решений в данном случае оценивается величиной отклонения аппроксимирующей функции относительно экспериментальных данных в соответствующих узлах дискретной функции⁶.

Таким образом, результатом работы программы будет решение системы дифференциальных уравнений вида

$$\begin{cases} \frac{dA_1}{dt} = f_1(t, \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_s) \\ \frac{dA_2}{dt} = f_2(t, \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_s) \\ \vdots \\ \frac{dA_r}{dt} = f_r(t, \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_s) \end{cases} \quad (3)$$

Скорость стадии реакции можно представить как

$$\omega_i = k_{+i} \prod_{\substack{j=0 \\ v_{ij}<0}}^r A_j^{v_{ij}} - k_{-i} \prod_{\substack{j=0 \\ v_{ij}>0}}^r A_j^{v_{ij}}, \quad (4)$$

где k_{+i} – константа скорости стадии реакции в прямом направлении;

k_{-i} – константа скорости стадии реакции в обратном направлении.

Принимая во внимание выражение (4), система (3) будет иметь вид

$$\begin{cases} \frac{dA_1}{dt} = f_1(t, A_1, A_2, \dots, A_r) \\ \frac{dA_2}{dt} = f_2(t, A_1, A_2, \dots, A_r) \\ \vdots \\ \frac{dA_r}{dt} = f_r(t, A_1, A_2, \dots, A_r) \end{cases} \quad (5)$$

В ходе анализа нелинейной системы дифференциальных уравнений (5) было замечено, что

она является жесткой, из-за чего обычные явные методы численного решения, например, семейства Рунге-Кутты, не подходят для данной задачи ⁶.

Во избежание проблем при решении для расчетного программного модуля выбраны два численных метода: Мерсона и Адамса.

Метод Мерсона (Рунге-Кутта-Мерсона) является специальной модификацией метода Рунге-Кутты 4-го порядка. Его главным достоинством является практическая эффективность при решении жестких систем, а также большая область устойчивости по сравнению с другими явными методами ⁷.

Метод Адамса относится к классу многошаговых неявных методов. Неявные методы также называют методами прогноза и корректировки, поскольку на каждом шаге расчета присутствуют два этапа. Первый этап заключается в вычислении предиктором начального значения в следующем узле по известным значениям функции в предыдущих узлах посредством явной схемы. На втором этапе корректор посредством неявной схемы, используя начальное значение, посчитанное на предыдущем этапе, вычисляет приближение, пока не будет достигнута желаемая точность ⁸.

Общий вид полученных зависимостей совпадает с ожидаемым результатом (рис. 1). В качестве основных причин высокой относительной погрешности (табл. 1) отдельных результатов можно выделить:

- несовершенство схемы моделируемой реакции;
- ошибки при снятии показаний измерения концентраций веществ в определенные моменты времени.

Вид кривой, описываемой экспериментальными точками данных, исходя из теоретического представления законов изменения концентраций, больше напоминает суперпозицию нескольких функций.

Основным решением данных проблем является описание более детализированной схемы многостадийной реакции, например декомпозиция отдельных стадий реакции на несколько отдельных стадий, и более конкретное описание реагирующих и получаемых веществ, например, для жидких и газообразных продуктов крекинга.

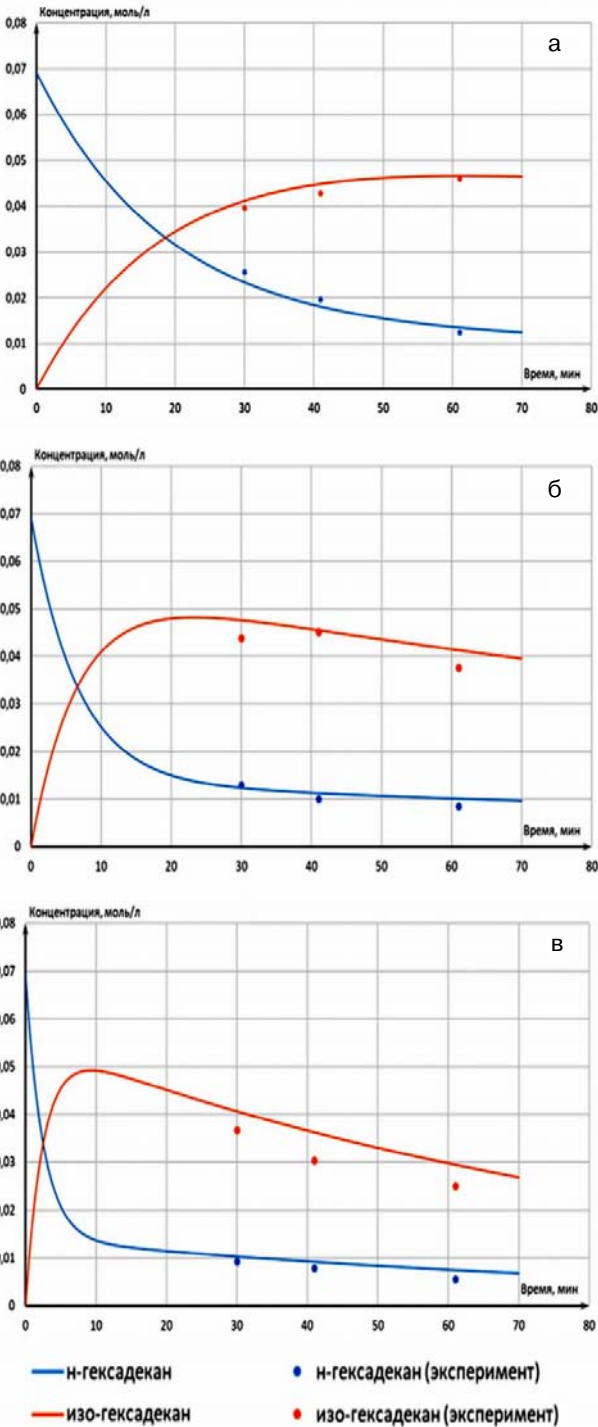


Рис. 1. Рассчитанное изменение концентраций веществ при различных температурах: а – 573 К; б – 593 К; в – 613 К

Следует отметить, что в качестве результатов работы программы приводятся зависимости концентраций веществ, полученные одним из методов, поскольку отличие рассчитанных значений методом Рунге-Кутта-Мерсона и неявным методом Адамса в среднем отличаются на величину, в среднем примерно равную 10^{-4} (рис. 2).

Для упрощения использования программного продукта данное приложение имеет графический интерфейс, предоставляющий возможность

Таблица 1
Относительные погрешности вычислений от исходных данных в процентах

Время, мин	температура					
	573 К		593 К		613 К	
	nC16	iC16	nC16	iC16	nC16	iC16
30	8.94	3.89	4.47	8.38	10.47	10.81
41	8.05	4.71	11.33	0.88	17.44	19.29
60	8.81	1.46	18.46	9.56	33.18	17.72

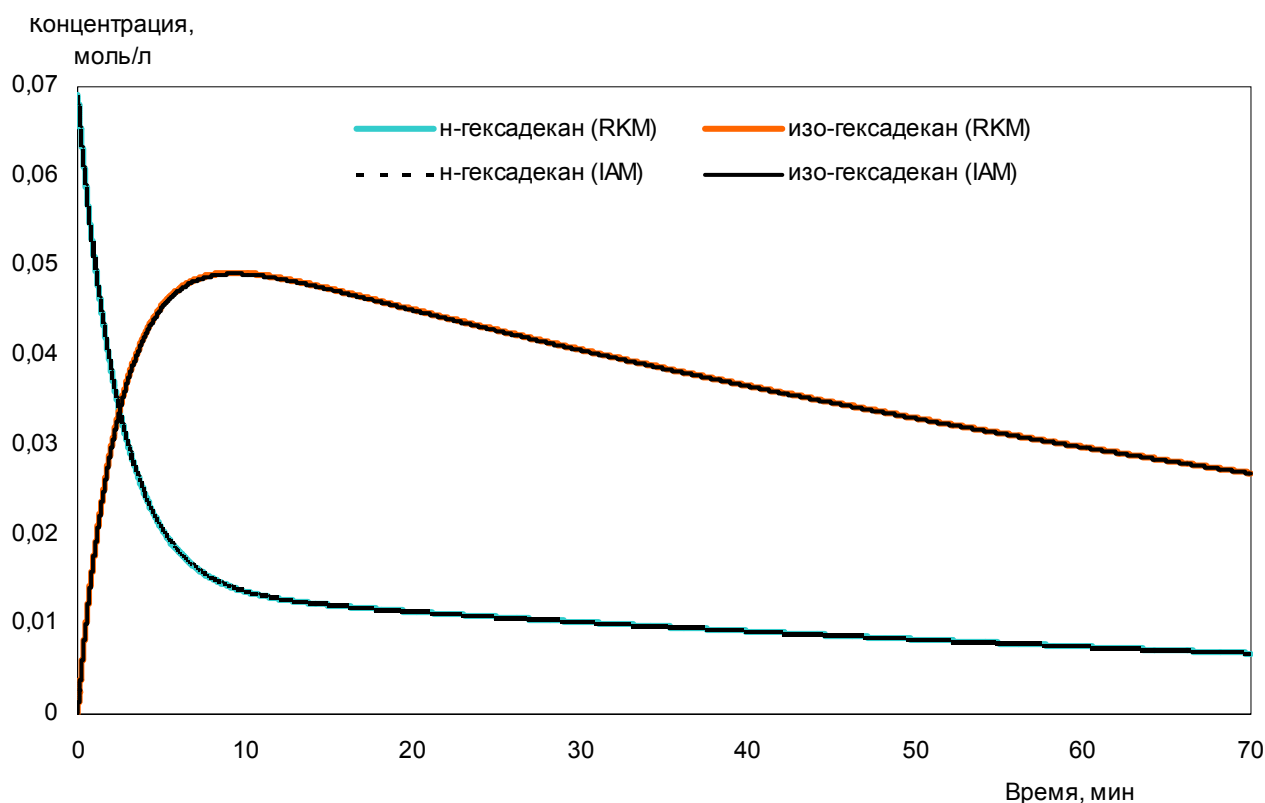


Рис. 2. Сравнение результатов численных методов

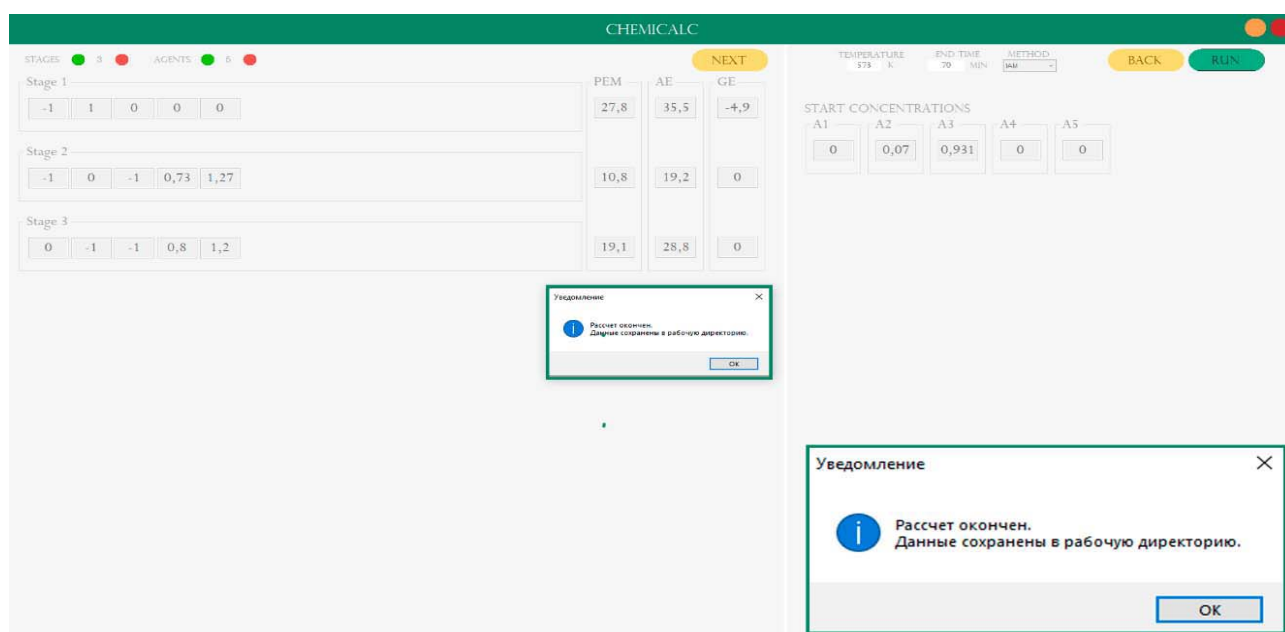


Рис. 3. Окно программы после окончания вычислений

произвольной настройки архитектуры многостадийной реакции: добавления неограниченного количества стадий и веществ реакции, а также связанных параметров.

Для упрощения интеграции программного продукта в другие системы он реализован в виде оконного приложения для операционной системы Windows как наиболее распространенной на языке C++ с расширением C++/CLI для взаимодей-

ствия с компонентами .NET Framework (рис. 3).

Расчетный модуль программного обеспечения представлен отдельным файлом «Calc.h» и подключается к интерфейсу стандартной директивой *include*.

В данном файле реализован класс *Calculation*, который в качестве параметров для создания его экземпляров принимает данные, передаваемые главной формой. Использование класса обоснова-

но тем, что в алгоритме расчета в разных местах программы необходимо использование одинакового набора инструкций. Однако синтаксис языка C++ не позволяет организовывать новые функции в пределах видимости другой функции, а для класса присутствует возможность создания методов, которые могут быть вызваны из области видимости друг друга.

Поскольку интерфейс работает с объектами формы, которые имеют множество атрибутов именно для взаимодействия с системой, их отрисовкой и взаимодействием с пользователем, что в свою очередь не является необходимым непосредственно для расчета, введены отдельные структуры для хранения информации об объектах стадий и веществ системы.

Для объекта, описывающего стадию системы, создана структура *Stage* с полями, хранящими информацию о скоростях протекания реакции в прямом и обратном направлении, рассчитываемых на основе информации, переданной в расчетный модуль главной формой программы.

Для объекта, описывающего вещество системы, создана структура *Agent* с единственным полем, предназначенным для хранения информации о концентрации отдельного вещества на каждом шаге симуляции процесса.

Принципиальный алгоритм симуляции состоит из следующих шагов:

- определение основных переменных расчета, таких как шаг дискретизации, текущее время симуляции, максимальная величина погрешности, путь к файлу для записи результатов расчета;

- выбор численного метода и расчет через оператор *switch-case* в зависимости от выбранного значения поля *METHOD* панели *Calculation Parameters*;

- расчет значений концентраций веществ согласно приведенным выше численным схемам в цикле с увеличением текущего времени симуляции на величину шага дискретизации;

- запись в CSV-файл полученных значений концентраций всех участвующих веществ с отметкой времени для каждой позиции и его сохранение в рабочей директории;

- возвращение результата работы в метод, вызвавший функцию расчета (при успешном завершении расчета возвращаемое значение равно «0», в противном случае – «-1»).

Генерируемый CSV-файл в дальнейшем может использоваться как сторонними приложениями, например, для визуализации результатов, или другими программными модулями, в которые будет интегрироваться данное программное обеспечение.

Разработанное приложение, включающее сам алгоритм и графический интерфейс для взаимодействия с пользователем, реализовано на основе подходов математической химии, где изменение концентраций описывается системой дифференциальных уравнений, которые могут быть представлены в виде матрицы. Таким образом, программа может работать с многостадийными реакциями большой размерности, включающими до нескольких десятков стадий, поскольку с алгоритмической точки зрения это лишь увеличивает размерность матриц и количество требуемых вычислений.

Литература

1. Мойса Р.М. Василина Г.К. Умбеткалиева К.М. Абилядин Т.С. Гидроизомеризация *n*-гексадекана в присутствии бифункционального катализатора на основе Al-HMS // Химический журнал Казахстана. – 2019. – №3. – С.171-179.
2. Хайруллина З.Р. Аглиуллин М.Р. Алехина И.Е. Кутепов Б.И. Гидроизомеризация нормальных парафиновых углеводородов C₁₆₊ на бифункциональных цеолитсодержащих катализаторах // Вестник Башкирского университета. – 2020. – Т.25, №3. – С. 495-505.
3. Губайдуллин И.М. Сайфуллина Л.В. Еникеев М.Р. Информационно-аналитическая система обратных задач химической кинетики. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2011. – 90 с.
4. Киселева Т.П. Алиев Р.Р. Целютина М.И. Каталитическая депарафинизация: состояние и перспективы. Часть 1. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2016. – №2. – С.3-8.
5. Тутуева А.В. Бутусов Д.Н. Копец Е.Е. Рыбин В.Г. Давидчук А.Г. Полуявные многошаговые методы

References

1. Moysa R.M. Vasilina G.K. Umbetkalieva K.M. Abil'din T.S. *Gidroizomerizatsiya n-geksadekana v prisutstvii bifunktsional'nogo katalizatora na osnove Al-HMS* [*n*-Hexadecane hydroisomerization in the presence of Al-HMS – based bifunctional catalyst] *Khimicheskii zhurnal Kazakhstana* [Chemical Journal of Kazakhstan, 2019, no.3, pp.171-179.
2. Khayrullina Z.R. Agliullin M.R. Alekhina I.E. Kutepov B.I. *Gidroizomerizatsiya normal'nykh parafinovykh uglevodorodov C₁₆₊ na bifunktsional'nykh tseolitsoderzhashchikh katalizatorakh* [Hydroisomerization of normal C₁₆₊ paraffinic hydrocarbons on bifunctional zeolite-containing catalysts]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of the Bashkir University], 2020, vol. 25, no. 5, pp. 495-505.
3. Gubaidullin I.M. Saifullina L.V. Enikeev M.R. *Informatsionno-analiticheskaya sistema obratnykh zadach khimicheskoy kinetiki* [Information and analytical system of inverse problems of chemical kinetics]. Ufa, BSU Publ., 2011, 90 p.
4. Kiseleva T.P. Aliev R.R. Tselyutina M.I. *Kataliticheskaya deparafinizatsiya: sostoianie i*

- Адамса-Башфорта-Мултона при решении жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений // Приборостроение.– 2021.– Т.64, №8.– С.599-607.
6. Ремизов А. Л. Коледин С.Н. Оценка возможностей численного моделирования кинетики каталитического процесса получения арктического дизельного топлива // Научный аспект.– 2024.– Т.33, №2.– С.4215-4221.
 7. Новиков Е.А. Явные методы для жестких систем.– Новосибирск: Наука, 1997.– 195 с.
 8. Горюнов А.Г. Многошаговые методы решения дифференциальных уравнений.– Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2023.– 25 с.
 5. Tutueva A.V. Butusov D.N. Kopets E.E. Rybin V.G. Davidchuk A.G. *Poluyavnye mnogoshagovye metody Adamsa-Bashforta-Multona pri reshenii zhestkikh sistem obyknovennykh differentsial'nykh uravnenii* [Semi-explicit multi-step Adams-Bashfort-Moulton methods in solving rigid systems of ordinary differential equations]. *Priborostroenie* [Instrumentation], vol.64, no.8, pp.599-607.
 6. Remizov A. L. Koledin S.N. *Otsenka vozmozhnostei chislennogo modelirovaniya kinetiki kataliticheskogo protsessa polucheniya arkticheskogo dizel'nogo topliva* [The possibilities evaluation of the numerical modeling catalytic process of producing arctic diesel fuel kinetics]. *Nauchnyi aspekt* [Scientific aspect], 2024, vol.33, no.2, pp.4215-4221.
 7. Novikov E.A. *Yavnye metody dlya zhestkikh sistem* [Explicit methods for rigid systems], Novosibirsk, Nauka Publ., 1997, 195 p.
 8. Goryunov A.G. *Mnogoshagovye metody resheniya differentsial'nykh uravnenii* [Multistep methods for solving differential equations]. Tomsk, Tomskiy politekhnicheskii universitet Publ., 2023, 25 p.
- perspektivy. Chast' 1* [Catalytic dewaxing: status and prospects]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemicals], 2016, no. 2, pp. 3-8.

М. Е. Маркелов (соиск.), Р. Ф. Ахметов (к.т.н., доц.),
А. Р. Набиева (к.т.н., доц.), Н. А. Шамова (к.т.н., доц.)

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ПРОДУКЦИИ УСТАНОВКИ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра технологии нефти и газа
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: albena90@mail.ru

M. E. Markelov, R. F. Akhmetov, A. R. Nabieva, N. A. Shamova

MACHINE-LEARNING MATHEMATICAL MODEL FOR MEASUREMENTS OF PRODUCT QUALITY OF DIESEL FUEL HYDROTREATMENT PLANT

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: albena90@mail.ru

Рассмотрена задача повышения качества продукции установки гидроочистки дизельного топлива с помощью виртуального анализатора на основе модели машинного обучения. Разработан виртуальный анализатор содержания серы в продукте установки гидроочистки дизельного топлива на основе модели машинного обучения, представлена оценка его точности и проведено сравнение результатов полученной модели с предварительными оценками виртуального анализатора системы усовершенствованного управления технологическим процессом, внедренного на установке гидроочистки дизельного топлива Л-24-7.

Ключевые слова: виртуальный анализатор; качество продукции; математическое моделирование; машинное обучение; процесс гидроочистки дизельного топлива; регрессионный анализ; система усовершенствованного управления технологическим процессом; цифровизация производственных процессов.

Новые интеллектуальные системы способны мгновенно анализировать несколько сотен параметров и в зависимости от показаний виртуальных анализаторов автоматически регулировать режимы работы установок в установленных пределах. Цифровой комплекс обеспечивает автоматическое поддержание наиболее оптимального режима работы технологических установок на НПЗ, что позволяет увеличить выход продукции, сни-

The problem of improving the quality of diesel fuel hydrotreating unit products using a virtual analyzer based on a machine learning model is considered. A virtual analyzer of sulfur content in the product of a diesel fuel hydrotreating unit based on a machine learning model is developed, its accuracy is assessed, and the results of the obtained model are compared with preliminary estimates of the virtual analyzer of the advanced process control system implemented at the L-24-7 diesel fuel hydrotreating unit.

Key words: APC – advanced process control; diesel fuel hydrotreatment plant; index of determination; machine-learning; mean absolute error; mean-squared error; regression analysis; scikit-learn; virtual analyzer.

зить потребление энергоресурсов и, соответственно, повысить экономическую эффективность нефтепереработки. Внедрение систем усовершенствованного управления включает в себя цифровизацию производственных процессов, предиктивную аналитику работающего оборудования, дополненную виртуальную реальность в обучении студентов и работе сотрудников, а также другие проекты оптимизации производства.

Дата поступления 18.09.24

Классическим решением задачи оптимального регулирования технологического процесса для обеспечения оптимального качества продукции является внедрение систем усовершенствованного управления технологическим процессом (СУ-УТП), в которой используются методы управления по прогнозной модели, а также применяются виртуальные анализаторы качества (ВА). ВА дает предварительную оценку качества продукции на основе значений технологического режима и свойств сырья, решая задачу оптимизации ведения технологического режима ¹. Для предварительной оценки качества продукции технологического процесса предлагается математическая модель на основе машинного обучения. В качестве примера технологического процесса рассмотрим процесс гидроочистки дизельного топлива, сущность которого состоит в превращении соединений, содержащих S, N, O на катализаторе под давлением водорода в летучие соединения, такие как сероводород, аммиак, и воду.

Материалы и методы

Основными параметрами, характеризующими процесс гидроочистки, являются:

- температура газо-сырьевой смеси на входе в реактор;
- давление водорода в реакторе гидроочистки;
- соотношение водород:сырье;
- концентрация водорода;
- объемная скорость подачи сырья в реактор;
- фракционный состав сырья.

Основным показателем качества продукции процесса гидроочистки является содержание серы в гидроочищенном дизельном топливе, которое по современным стандартам ЕВРО не должно превышать 10 ppm (К5 ГОСТ Р 32511) ².

Для построения математической модели необходимо произвести идентификацию процесса гидроочистки на исторических данных работы установки. В качестве исходных данных используется отчет по мониторингу работы катализатора установки гидроочистки дизельного топлива Л-24-7. База данных содержит 2600 ежесуточных наблюдений технологических параметров (температуры, давление, расход сырья, концентрацию водорода, содержание серы в сырье, фракционный состав сырья). Для подготовки данных к алгоритмам машинного обучения применяется пакет *Scikit-Learn* – в т.ч. для стандартизации и нормализации данных, кодирования категориальных переменных, выбор методов регрессии, настройки гиперпараметров модели с помощью поиска по сетке, вычисления величин, которые показывают производительность математической модели (ко-

эффициент детерминации, среднеквадратичную ошибку и др.).

Основным методом определения взаимосвязей параметров в данной работе явился метод регрессионного анализа *Random Forest Regression* – это сумма «решающих деревьев», каждое из которых является кусочно-константной функцией. Регрессионный анализ встречается во всех областях науки и техники, когда требуется восстановить связь между признаками. Таким образом, одной из основных целей регрессионного анализа является предсказание значения зависимой переменной с помощью независимых признаков, называемых также стохастическими регрессорами. Для достижения данной цели требуется построить модель, содержащую вклад каждого отдельного признака. Наиболее популярный пример регрессионной модели – линейная регрессия, в которой объясняемая переменная зависит линейно от каждого отдельного признака ³. Для оценки параметров линейной регрессии используется метод наименьших квадратов (МНК), впервые примененный Гауссом в 1795 году. Его идея проста – требуется минимизировать сумму квадратов ошибок модели. Однако МНК является неустойчивым в случае, если данные содержат экстремальные значения, так называемые «выбросы», то есть наблюдения, сильно отличающиеся от остальных. Поэтому возникла нужда в робастных (от англ. *robust* – надежный) оценках, которые были бы устойчивы к выбросам в задачах многомерной линейной регрессии ⁴. В качестве метрик оценивания параметров будем использовать MSE (*mean squared error*) подсчитывает среднее значение квадратов ошибок предсказаний модели и MAE (*mean absolute error*) аналогична MSE, вычисляет среднее значение модулей ошибок предсказаний ⁵.

Достоверность построенных моделей регрессии проверяется по критерию их адекватности случайному среднеквадратичному отклонению зависимой величины. Адекватность модели определяет соответствие модели исходным данным и статистическую значимость уравнения регрессии. Основными шагами интерпретации являются ⁶:

1. *Анализ знаков перед коэффициентами регрессии*. В данном случае определяется степень влияния входной переменной на отклик системы. Опираясь на опыт экспертов, а также на исследования в данной области, можно сделать вывод об адекватности модели и возможности предсказания процесса с ее помощью.

2. *Анализ значений коэффициентов регрессии*. При необоснованно больших или малых значениях можно сделать вывод, что были допущены ошибки в расчетах и модель не пригодна к использованию.

3. Анализ расчета выхода модели

При помощи графика можно оценить поведение модели и оценить ее точность и адекватность. Если модель не повторяет исходные данные, то она не пригодна для описания и предсказания поведения объекта. В табл. 1 представлены статистические оценки математической модели.

Таблица 1
Оценка качества математической модели

Параметр	Математическая модель
Средняя абсолютная ошибка	0.93
Среднеквадратичная ошибка	1.58
Коэффициент детерминации	0.41

На рис. 1–3 показано содержание серы в продукте математической модели и измеренный показатель качества с применением лабораторных методов.



Рис. 1. Математическая модель определения серы в гидроочищенном дизельном топливе (тестовый сегмент №1)

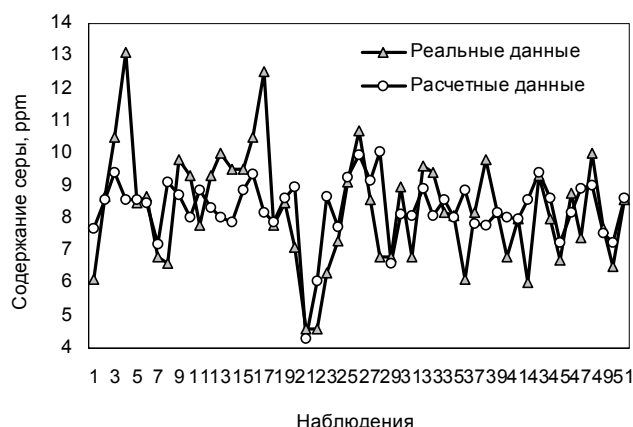


Рис. 2. Математическая модель определения серы в гидроочищенном дизельном топливе (тестовый сегмент №2)

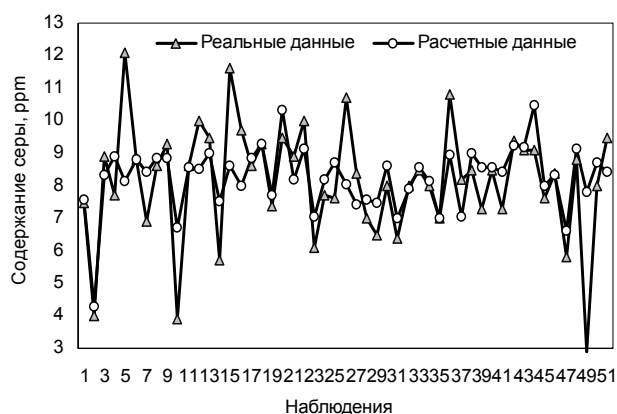


Рис. 3. Математическая модель определения серы в гидроочищенном дизельном топливе (тестовый сегмент №3)

Результаты исследования

В результате создания математической модели процесса гидроочистки дизельного топлива был выбран алгоритм для анализа содержания серы в продукте технологического процесса. Для подготовки данных к алгоритмам машинного обучения применялся пакет *Scikit-Learn*. Основным методом определения взаимосвязей параметров в данной работе явился метод регрессионного анализа: *Random Forest Regression*. Для оценки параметров линейной регрессии использовался метод наименьших квадратов (МНК). Достоверность построенной модели регрессии проверили по критерию ее адекватности случайному среднеквадратичному отклонению зависимой величины. При помощи графиков визуально оценили поведение модели и сделали оценку ее точности и адекватности. Модель повторяет исходные данные, что подтверждает ее пригодность для описания и предсказания поведения объекта. Наличие «выбросов» объясняется нестабильностью технологического режима реальной установки, а также сменой сырья, которое осуществляется по заданию производственно-диспетчерского отдела.

Одной из основных проблем процесса гидроочистки является снижение активности катализатора в следствии закоксовывания активных центров. С учетом ограничений по качеству продукта и плану производства это приводит к подъему температуры в системе реакторного блока и увеличению потребления энергоресурсов. Целью оптимизации технологического процесса является увеличение срока службы катализатора за счет снижения вовлечения продуктов вторичных процессов (ЛГ УЗК, ЛКГ КК) в сырье процесса гидроочистки, а также снижение температуры на входе в реактор при соблюдении границ по качеству продукта.

В рамках исследования технологического процесса гидроочистки дизельного топлива нами была проведена идентификация технологического процесса для получения математической модели на основе алгоритма машинного обучения при помощи применения методов регрессионного анализа исторических данных для предварительной оценки содержания серы в гидроочищенном ди-

зельном топливе. Модель была оценена при помощи статистических оценок и удовлетворяет требованием точности и адекватности. Дальнейшим этапом исследования является создание виртуального анализатора для определения значения содержания серы в продукте технологического процесса.

Литература

1. Хахимов Р.А. Идентификация математической модели процесса гидроочистки дизельного топлива для создания системы оптимизации группы технологических установок нефтеперерабатывающего завода // Омский научный вестник. – 2018. – №4(160). – С.174-178.
2. ГОСТ 32511-2013 (EN 590:2009) Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2019. – 15 с.
3. Дрейпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ. – М.: Вильямс, 2016. – 912 с.
4. Qadir M.F. Robust Method for Detection of Single and Multiple Outliers // Scientific Khyber. – 1996. – V.9. – Pp.135-144.
5. Дьяконов А.Г. Анализ малых данных // Известия РАН. Серия математическая. – 2012. – №76. – С.93-110.
6. Антонов В. А. Оценка адекватности регрессионной модели по погрешности экспериментальных измерений // Альманах современной науки и образования. – 2014. – №11(89). – С.27-32.

References

1. Khakimov R.A. *Identifikatsiya matematicheskoy modeli protsessa gidroochistki dizel'nogo topliva dlya sozdaniya sistemy optimizatsii gruppy tekhnologicheskikh ustanovok neftepererabatyvayushchego zavoda* [Identification of a mathematical model of the diesel fuel hydrotreating process for creating an optimization system for a group of process units at an oil refinery]. *Omskiy nauchnyi vestnik* [Omsk Scientific Bulletin], 2018, no.4(160), pp.174-178.
2. *GOST 32511-2013 (EN 590:2009) Toplivo dizel'noye EVRO. Tekhnicheskiye usloviya* [GOST 32511-2013 (EN 590: 2009) EURO diesel fuel. Specifications]. Moscow, Standartinform Publ., 2019, 15.
3. Dreyper N., Smit G. *Prikladnoy regressionnyy analiz* [Applied regression analysis]. Moscow, Vil'yams Publ., 2016, 912 p.
4. Qadir M. F. [Robust Method for Detection of Single and Multiple Outliers]. *Scientific Khyber*, 1996, vol.9, pp.135-144.
5. D'yakonov A.G. *Analiz malykh dannykh* [Small data analysis]. *Izvestiya RAN. Seriya matematicheskaya* [Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Mathematical series], 2012, no.76, pp.93-110.
6. Antonov V. A. *Otsenka adekvatnosti regressionnoy modeli po pogreshnosti eksperimental'nykh izmereniy* [Assessment of the adequacy of the regression model by the error of experimental measurements]. *Al'manakh sovremennoy nauki i obrazovaniya* [Almanac of modern science and education], 2014, no.11(89), pp.27-32.

А. Б. Голованчиков (д.т.н., проф.)¹, Н. А. Меренцов (к.т.н., доц.)¹, А. В. Персидский (вед.инж.)²,
А. С. Гендлер (инж.)³, Е. В. Левшина (магистрант)¹, М. В. Топилин (асп.)¹

РАСЧЕТ ПОРОЗНОСТИ И УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ КОЛЕЦ РАШИГА ПРИ ИХ УПОРЯДОЧЕННОЙ УСТАНОВКЕ В НАСАДОЧНЫХ КОЛОННЫХ МАССООБМЕННЫХ АППАРАТАХ

¹ Волгоградский государственный технический университет,
кафедра «Процессы и аппараты химических и пищевых производств»,

² 400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28; e-mail: pahp@vstu.ru

АО «Федеральный научно-производственный центр «Титан-Баррикады»

400071, г. Волгоград, пр. Ленина, б/н; e-mail: a-persidskiy@yandex.ru

З ООО «РИТЭК», отдел подготовки и транспорта нефти и газа

400005, г. Волгоград, ул. Лесогорская, д.85; e-mail: alexandergendler@yandex.ru

A. B. Golovanchikov, N. A. Merentsov, A. V. Persidskiy,

A. S. Gendler, E. V. Levshina, M. V. Topilin

CALCULATIONS OF RASCHIG RING POROSITY AND SPECIFIC SURFACE AREA IN THEIR ORDERED INSTALLATION IN PACKED COLUMN MASS EXCHANGE APPARATUSES

¹ Volgograd State Technical University

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

² JSC «Federal Scientific and Production Center «Titan-Barricades»

Prospekt Lenina Str., 400071, Volgograd, Russia; e-mail: a-persidskiy@yandex.ru

³ LLC «RITEK»

85, Lesogorskaya Str., 400005, Volgograd, Russia; e-mail: alexandergendler@yandex.ru

Аналитически выводятся уравнения для определения порозности и удельной поверхности насадки - колец Рашига при их упорядоченной укладке в колонне. Проводится сравнение рассчитанных теоретически порозности и удельной поверхности этих насадочных тел при их хаотичной и упорядоченной укладке. Теоретически выведена формула для оценочной зависимости удельной поверхности и порозности от наружного диаметра и толщины кольца Рашига.

Ключевые слова: кольцо Рашига; насадка; порозность; расчет порозности; расчет удельной поверхности; удельная поверхность; хаотичная и упорядоченная укладка.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 25-29-00496 «Моделирование тепло- и массообменных процессов в экологическом и нефтегазоперерабатывающем оборудовании с учетом структуры потоков»

Analytically, equations are derived to determine the porosity and specific surface of the packing - Rashig rings during their ordered laying in the column. The calculated theoretically porosity and specific surface of these packing bodies are compared with their chaotic (that is, added) laying and with ordered laying in the rows given in the reference tables of literary sources; theoretically, the equation for the estimated dependence of specific surface and porosity on the outer diameter and thickness of the Rashig ring is also deduced.

Key words: chaotic and ordered laying; packing; porosity; Rashig ring; specific surface area.

The work was supported by the Russian Science Foundation grant 25-29-00496 «Modeling of heat and mass transfer processes in environmental and oil and gas processing equipment taking into account the flow structure»

Дата поступления 18.09.24

Насадочные контактные устройства различных конфигураций и конструктивных исполнений получили широкое применение во многих технологических процессах химической, нефтехимической, нефтегазовой, биохимической, атомной, металлургической, строительной, пищевой и смежных отраслях промышленности, а также в широком спектре экологического оборудования очистки газовых выбросов промышленных предприятий¹⁻⁴. Они являются неотъемлемой частью технологического оборудования в таких процессах как абсорбция, мокрая очистка газов, ректификация, экстракция, испарительное охлаждение и др.⁵⁻⁹. Насадочные контактные устройства должны отвечать требованиям конкретного массообменного процесса, развивать максимальную поверхность контакта фаз, способствовать активизации взаимного перемешивания продуктов массообмена и турбулизации потоков жидких и газовых фаз, обеспечивать требуемое время пребывания продуктов массообмена и удерживающую способность по жидкой и газовой фазам, создавать наиболее развитые условия протекания тепло- и массообменных процессов, обеспечивая наивысшие показатели степеней улавливания, концентрирования, глубины охлаждения и т.д.¹⁰⁻¹⁴.

Активно развивается работа по исследованию протекающих гидродинамических, тепло- и массообменных процессов, а также совершенствованию конструкций аппаратов и насадочных контактных устройств селективной очистки газовых выбросов промышленных предприятий¹⁵.

Одним из основных способов создания развитой поверхности контакта фаз в тепло- и массообменных аппаратах был и остается использование насадочных тел разной геометрической формы¹. В справочной литературе приводятся технологические параметры этих насадок и, прежде всего, самых простых в конструктивном исполнении так называемых колец Рашига, представляющих собой цилиндры с высотой, равной их наружному диаметру. Эта насадка отличается простотой изготовления и имеет небольшую стоимость, а в качестве материалов для ее изготовления используют отрезки металлических труб, фарфор, стекло, керамику, графит и пластмассы^{1, 16}. Простые по форме и в изготовлении кольца Рашига являлись и являются в настоящее время основой для многочисленных новых конструкций^{17, 18}. Диапазон размеров колец Рашига варьируется от 15 до 150 мм, хотя в промышленных колоннах в основном используются кольца диаметров 25 и 50 мм. Кольца обычно загружаются хаотично (внавал) или могут укладываться с созданием регулярной структуры, то есть упорядоченно. Однако в справочной литературе приво-

дятся примеры параметров колец Рашига и прежде всего порозности (свободного объема) и удельной поверхности иногда без объяснения способа загрузки этих насадочных тел в колонне^{16, 19}.

Целью настоящей работы являлось теоретическое определение порозности и удельной поверхности колец Рашига, упорядоченно установленных в колонне, и сравнение полученного теоретически значений с экспериментальными, а также сравнение параметров колец Рашига, установленных упорядоченно, с хаотичной загруженными, порозность и удельная поверхность которых приведены в справочной литературе.

Выведем аналитически зависимость порозности колец Рашига при их упорядоченной укладке в колонне. Фрагмент упорядоченной установки шести колец Рашига, образующих криволинейный кольцевой зазор abc между их наружными поверхностями, представлен на рис. 1.

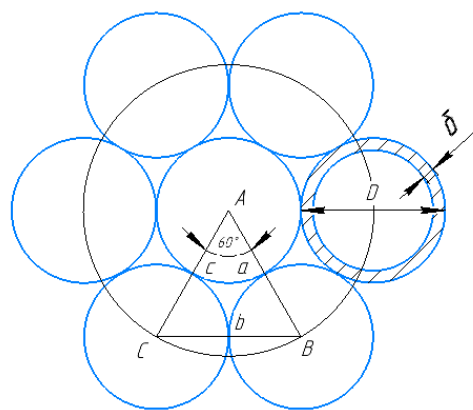


Рис. 1. Фрагмент упорядоченной установки семи смежных колец Рашига в колонне: вид сверху, толщина стенки δ показана у одного кольца

Определим площадь криволинейного треугольника abc в зазоре между дугами окружностей с центрами ABC . Диаметр каждой окружности D равен наружному диаметру колец Рашига (внутренние диаметры колец, кроме одного, не показаны). Треугольник ABC равносторонний с углами при вершинах 60° , его площадь равна

$$S_T = \frac{1}{2} D \cdot H, \quad (1)$$

где $H = Ab$ – высота этого треугольника, равная $H = \frac{\sqrt{3}}{2} D$.

Тогда площадь

$$S_T = \frac{\sqrt{3}}{4} D^2. \quad (2)$$

Площадь сектора Aac с углом при вершине A , равным 60° , равна $1/6$ площади окружности с диаметром D (с общим углом 360°). Так как площадь окружности равна

$$S_O = \frac{\pi D^2}{4}, \quad (3)$$

то площадь трех секторов внутри треугольника ABC (это сектора Aac , Bbc и Ccb) с учетом формулы площади окружности равна

$$S_C = 3 \left(\frac{S_O}{6} \right) = \frac{S_O}{2},$$

или с учетом формулы (3):

$$S_C = \frac{\pi D^2}{8}. \quad (4)$$

Вычитая из площади (2) треугольника ABC площадь (4) трех секторов S_C , получаем формулу для площади криволинейного треугольника abc

$$S_K = \frac{D^2 \sqrt{3}}{4} - \frac{\pi D^2}{8} = \frac{\pi D^2}{4} \left(\frac{\sqrt{3}}{\pi} - 0,5 \right). \quad (5)$$

Каждое кольцо образует со смежными с ним шестью кольцами, упорядоченно уложенными рядом, 6 криволинейных треугольников abc :

$$S_{об} = 6S_K,$$

а один криволинейный треугольник abc образуется другими тремя смежными кольцами.

Таким образом, на одно кольцо Рашига приходится из шести 2 площади криволинейного треугольника $abcS_K$

$$S_1 = 2S_K,$$

и с учетом выражения (5)

$$S_1 = 2 \left[\frac{\pi D^2}{4} \left(\frac{\sqrt{3}}{\pi} - 0,5 \right) \right]. \quad (6)$$

Общая площадь сечения, приходящаяся на одно кольцо Рашига, определяется в виде суммы площадей сечения самого кольца Рашига и прилегающей к нему площади свободного сечения S_1

$$S_{об} = \frac{\pi D^2}{4} + \frac{\pi D^2}{4} \left(\frac{2\sqrt{3}}{\pi} - 1 \right) = \frac{2\sqrt{3}}{\pi} \left(\frac{\pi D^2}{4} \right), \quad (7)$$

а площадь свободного сечения, приходящегося на одно кольцо Рашига, как сумма прилегающей к нему площади свободного сечения S_1 и площади отверстия внутри кольца

$$S_2 = \left(\frac{\pi D^2}{4} \right) \left(1 - \frac{2\delta}{D} \right)^2. \quad (8)$$

Тогда

$$S_{1,2} = \frac{\pi D^2}{4} \left[\left(\frac{2\sqrt{3}}{\pi} - 1 \right) + \left(1 - \frac{2\delta}{D} \right)^2 \right]. \quad (9)$$

Разделив площадь свободного сечения $S_{1,2}$ на общую площадь сечения $S_{об}$, приходящуюся на од-

но кольцо Рашига, получаем отношение площадей свободного сечения ко всему сечению кольца.

Отношение $S_{1,2}/S_{об}$, умноженное в числителе и знаменателе на высоту кольца, равно доли свободного объема приходящегося на одно кольцо, то есть порозности ε

$$\varepsilon = \frac{\left(\frac{2\sqrt{3}}{\pi} - 1 \right) + \left(1 - \frac{2\delta}{D} \right)^2}{\frac{2\sqrt{3}}{\pi}}. \quad (10)$$

В табл. 1 приведены рассчитанные по формуле (10) порозности колец Рашига, упорядоченно уложенные в ряды, в сравнении с порозностью этих колец, уложенными внавал¹⁶.

Сравнение расчетных параметров порозности колец Рашига, упорядоченно уложенных в колонне, с их порозностью при хаотичной укладке внавал показывает, что порозность в первом случае всегда меньше, чем во втором и это уменьшение варьируется от минус 6 до минус 19 %. Это, на наш взгляд, связано с более плотной упорядоченной укладкой в ряды без дополнительных зазоров между наружными поверхностями колец Рашига при их укладке внавал. Средние минусовые отклонения равны $\delta = -12,4\%$. Поэтому для перехода от известной из справочной литературы порозности ε колец Рашига, уложенных внавал к ориентировочному значению порозности при упорядоченной укладке можно из первой вычитать 0.1 порозности

$$\varepsilon_y = \varepsilon - 0.1. \quad (11)$$

Относительная ошибка ε_y от значения порозности рассчитанной по формуле (10) будет лежать в пределах $\pm 6\%$.

Вторым важным технологическим параметром, помимо порозности или удельного свободного объема, является удельная поверхность насадки. Она задается для колец Рашига так же, как и порозность в справочной литературе для насадки, уложенной внавал и упорядоченно в ряды.

Выведем теоретически форму для определения удельной поверхности колец Рашига, упорядоченно уложенных в колонне.

Поверхность одного кольца Рашига f_1 складывается из наружной и внутренней боковых стенок и двух торцевых поверхностей. При высоте $H = D$:

$$f_1 = \left[\pi D^2 + \pi (D - 2\delta) D \right] + 2 \left[\frac{\pi D^2}{4} - \frac{\pi (D - 2\delta)^2}{4} \right],$$

которая после алгебраических преобразований приводится к формуле

Таблица 1

Порозность колец Рашига, рассчитанная по формуле (10), в сравнении с ¹⁷

Виды колец ¹⁶	Размеры кольца, мм	Порозность		Относительное отклонение, %
		Рассчитанная по формуле (10) при упорядоченной укладке в ряды	Приведенное значение для колец Рашига, уложенных «внавал», %	
Фарфоровые	8×8×1	0.6034	0.64	-5.71
Керамические	15×15×2	0.581	0.7	-17
	25×25×3	0.617	0.74	-16.6
	35×35×4	0.633	0.78	-18.8
	50×50×5	0.674	0.785	-14.2
Железные	35×35×2.5	0.76	0.83	-8.5
	50×50×1.5	0.894	0.95	-5.84

Таблица 2

Расчетные значения порозности ε и удельной поверхности σ колец Рашига при их упорядоченной укладке в сравнении с этими же параметрами при хаотичной укладке ¹

Вид кольца	Размеры	Порозность, ε		Отклонение, %	Удельная поверхность σ		Отклонение, %
		Формула (10)	Справочник		Формула (14)	Справочник	
Стальные	8×8×0.3	0.869	0.9	-3.43	419	630	-33.3
	10×10×0.5	0.828	0.88	-5.93	327	500	-34.6
	15×15×0.5	0.883	0.917–0.92	-3.79	225.9	364	-37.9
	25×25×0.5	0.92	0.92	0.97	139.3	220	-36.7
	50×50×0.8	0.943	0.95	-0.74	70	110	-36.17
Керамические	10×10×1.5	0.538	0.65–0.7	-17.2	262	440	-40.4
	16×16×2	0.63	0.69–0.73	-15	173	300	-42
	25×25×2.4	0.681	0.72–0.81	-9.8	118.5	174	-31.8
	38×38×4.4	0.629	0.68–0.76	-12	74.6	115–150	-34
	50×50×4.4	0.709	0.74–0.83	-9.1	60.3	91–98	-32.8
	50×50×5	0.67	0.7–0.785	-8.8	58.7	90–120	-34
	75×75×9.5	0.6	0.71	-15.6	36.87	69–82	-43
	80×80×8	0.67	0.77–0.8	-15	36.7	60–75	-38
	100×100×8	0.73	0.81	-9.5	30	44–75	-34

$$f_1 = \frac{\pi D^2}{4} 4 \left[1 - \left(\frac{\delta}{D} \right)^2 \right]. \quad (12)$$

Общий объем, включающий объем самого кольца плюс объем прилегающего к нему объема, образованного площадью $S_{об}$ (8) и высотой $H = D$, равен

$$V_1 = \frac{\pi D^2}{4} \frac{2\sqrt{3}}{\pi} D, \quad (13)$$

удельная поверхность при упорядоченной укладке

$$\sigma_y = f_1 / V_1$$

или с учетом формул (12) и (13)

$$\sigma_y = \frac{2 \left[1 - \left(\frac{\delta}{D} \right)^2 \right]}{\left[\frac{\sqrt{3}}{\pi} D \right]}. \quad (14)$$

В табл. 2 приведены дополнительные результаты расчетов порозности ε по формуле (10) и удельной поверхности σ_y по формуле (14) при упорядоченной установке колец Рашига в колонне в сравнении с их табличными значениями при хаотичном укладке и приведенными в ¹.

В табл. 2 приведены технологические параметры ε и σ для геометрических колец Рашига, не повторяющих их геометрические размеры, приведенные в табл. 1. Из табл. 2 видно, что расчетная порозность колец Рашига по формуле (10), как и в табл. 1, меньше, чем для колец Рашига, уложенных внавал, и эта относительная разница не превышает минус 18%.

Расчетные значения удельной поверхности колец насадки, упорядоченно установленные в колонне и рассчитанные по формуле (14), также меньше, чем их значения для хаотично уложенной насадки, но здесь это относительное уменьшение варьируется от минус 30 до минус 43 % при среднем относительном отклонении минус 36%, то есть примерно в 2 раза больше, чем относительное отклонение для порозности. То есть удельная по-

верхность колец Рашига, упорядоченно уложенных в колонне, может рассчитываться по формуле

$$\sigma_y = \sigma / 1.36,$$

где σ – табличное значение удельной поверхности насадки, уложенной в навал.

Свяжем технологические параметры насадки: порозность ε и удельную поверхность σ с ее геометрическими характеристиками при упорядоченной укладке колец в колонне.

По геометрическому смыслу порозность – это свободный объем, относящийся к одному элементу насадки, к полному объему, им занимаемому. Последний складывается из объема материала V_m плюс суммы объемов внутреннего полого кольца и внешнего свободного объема, образованного зазорами между наружными поверхностями элементов насадки, установленными упорядоченно в ряды

$$V_{об} = V_1 + V_2.$$

Тогда

$$\varepsilon = V_{1,2} / V_{об}$$

где $V_{1,2} = V_1 + V_2$, а общий объем, занимаемый элементом насадки, можно представить в виде

$$V_{об} = V_m / (1 - \varepsilon). \quad (15)$$

По геометрическому смыслу понятия удельной поверхности ее, относя к одному элементу насадки, можно представить в виде отношения поверхности одного элемента к общему объему:

$$\sigma = f_1 / V_{об} \quad (16)$$

Разделив левые и правые части уравнения (16) на такие же части уравнения (15), получаем

формулу связи технологических параметров элемента насадки ε и σ с его геометрическими параметрами

$$\frac{\sigma}{1 - \varepsilon} = \frac{f_1}{V_m}. \quad (17)$$

Для типовых колец Рашига формулу (17) можно упростить.

Площадь поверхностей кольца Рашига

$$f_1 = [\pi DH + \pi DH(1 - 2\delta/D)] + 2 \left[\frac{\pi D^2}{4} - \frac{\pi(D - 2\delta)^2}{4} \right].$$

При $H = D$ после алгебраических преобразований

$$f_1 = 2\pi D^2(1 - \delta/D)(1 + \delta/D). \quad (18)$$

Объем материала в одном кольце Рашига

$$V_m = \frac{\pi D^2}{4} H - \frac{\pi(D - 2\delta)^2}{4} H.$$

или после алгебраических преобразований

$$V_m = \pi D \delta H - \pi \delta^2 H. \quad (19)$$

С учетом формул (18) и (19)

$$\frac{f_1}{V_m} = \frac{2(1 + \delta/D)}{\delta}. \quad (20)$$

Тогда, исходя из уравнений (17) и (20) получаем для колец Рашига уравнение связи его диаметра и толщины с технологическими параметрами

$$\frac{\sigma}{1 - \varepsilon} = \frac{2(1 + \delta/D)}{\delta}. \quad (21)$$

Таблица 3

Сравнение табличных значений удельной поверхности с расчетными данными

Характеристика кольца	Заданные параметры		Удельная поверхность по формуле (22) σ , м ² /м ³	Относительная ошибка, %
	ε	σ , м ² /м ³		
Керамические				
100×100×14	0.6	65	65.14	0.21
100×100×8	0.81	44–75	51.3	16.5 или –31.6
80×80×8	0.785	60–75	59.1	–1.5 или –19.4
75×75×9.5	0.71	69–82	68.7	–0.43 или –16.2
50×50×5	0.74	90–120	114	20.6 или –5
50×50×4.4	0.785	91–98	106.3	16.8 или 8.5
38×38×4.4	0.72	116–150	142.9	22.4 или –4.7
25×25×2.4	0.765	174	213.4	22.6
16×16×2	0.71	300	326	8.7
10×10×1.5	0.675	440	345	–21.6
Стальные				
50×50×0.8	0.95	110	127	15.4
25×25×0.5	0.92	220	326	48.2
15×15×0.5	0.92	364	330	–9.1
10×10×0.5	0.88	500	504	0.8
8×8×0.3	0.9	630	673.3	6.8

Обычно порозность ε несложно проверить экспериментально. Тогда теоретическая зависимость удельной поверхности с учетом (21) определяется по формуле

$$\sigma = \frac{2(1-\varepsilon)(1+\delta/D)}{(\delta/D)D} \cdot 10^3, \quad (22)$$

где 10^3 – коэффициент перевода.

В табл. 3 приведены результаты вычислений по формуле (22) в сравнении со справочными данными.

Таким образом, полученная аналитически формула для расчета порозности (10) при плотной упорядоченной укладке колец Рашига в ряды занижает значение порозности, приведенной в справочниках, примерно на 10%. Это объясняется реальной установкой колец (с зазорами между их боковыми стенками) в ряды в колонном аппарате.

Поэтому расчетное значение порозности ε для приближения его к реальному значению можно увеличить на 10%, при этом относительная ошибка в сравнении с табличным значением не будет превышать $\pm 6\%$.

Полученная аналитически формула для расчета удельной поверхности насадки (14) приводит к значительно большим отклонениям по сравнению со значениями, приведенными в справочной и учебной литературе. Поэтому для расчета реальной удельной поверхности расчетное значение надо завышать в 1.36 раза.

При произвольной укладке колец Рашига в колонне при известной порозности насадки оценочное значение удельной поверхности можно рассчитать по формуле (22). При этом средние отклонения расчетной величины удельной поверхности от табличного значения в среднем не превышает $\pm 10\%$.

Литература

1. Сокол Б.А., Чернышев А.К., Баранов Д.А. и др. Насадки массообменных колонн. – М.: Инфохим, 2009. – 358 с.
2. Микуленок И.О. Классификация элементов насадок массообменных колонн с формой поверхностей второго порядка (обзор конструкций) // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2021. – №11. – С.46-48.
3. Laptev A.G., Lapteva E.A., Gilyazov A.D. Updating packed fractionating columns using mathematical model of multicomponent mixture separation // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2021. – Т.57, №1. – Pp.1-8.
4. Голованчиков А.Б., Балашов В.А., Меренцов Н.А. Уравнение фильтрации для насадочных контактных устройств // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2017. – №1. – С.8-10.
5. Dmitriev A.V., Farakhov M.M., Khafizova A.I., Dmitrieva O.S., Madyshev I.N., Gilyazov A.D., Akhmitshin A.A. Investigation into the process of interaction of the liquid and the gas in a jet-film contact device // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2022. – Т.95, №2. – Pp.421-427.
6. Lapteva E.A., Laptev A.G., Alasgarli S.W. Mathematical model of contact cooling and purification of the dispersed phase of gases in packed scrubbers // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2022. – Т.56, №2. – Pp.244-251.
7. Дмитриев А.В., Дмитриева О.С., Мадышев И.Н. Определение объемного коэффициента массоотдачи в градириях со струйно-пленочными контактными устройствами // Инженерно-физический журнал. – 2021. – Т.94, №1. – С.121-126.
8. Dmitriev A.V., Zinurov V.E., Madyshev I.N., Kharkov V.V., Dmitrieva O.S. Experimental investigation of fill pack impact on thermal-hydraulic performance of evaporative cooling tower // Thermal Science and Engineering Progress. – 2021. – Т.22. – Pp.100-125.

References

1. Sokol B.A., Chernyshev A.K., Baranov D.A. i dr. *Nasadki massoobmennyykh kolonn* [Nozzles of mass transfer columns]. Moscow: Infokhim Publ., 2009, 358 p.
2. Mikulyonok I.O. *Klassifikatsiya elementov nasadok massoobmennyykh kolonn s formoy poverkhnostey vtorogo poryadka (obzor konstruksiy)* [Classification of elements of nozzles of mass transfer columns with the shape of surfaces of the second order (review of structures)]. *Khimicheskoe i neftegazovoe mashinostroenie* [Chemical and oil and gas engineering], 2021, no.11, pp.46-48.
3. Laptev A.G., Lapteva E.A., Gilyazov A.D. [Updating packed fractionating columns using mathematical model of multicomponent mixture separation]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2021, vol.57, no.1, pp.1-8.
4. Golovanchikov A.B., Balashov V.A., Merentsov N.A. *Uravnenie fil'tratsii dlya nasadochnyykh kontaktnyykh ustroystv* [Filtration equation for nozzle contact devices]. *Khimicheskoe i neftegazovoe mashinostroenie* [Chemical and oil and gas engineering], 2017, no.1, pp.8-10.
5. Dmitriev A.V., Farakhov M.M., Khafizova A. I., Dmitrieva O. S., Madyshev I. N., Gilyazov A. D., Akhmitshin A. A. [Investigation into the process of interaction of the liquid and the gas in a jet-film contact device]. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2022, vol. 95, no.2, pp.421-427.
6. Lapteva E.A., Laptev A.G., Alasgarli S.W. Mathematical model of contact cooling and purification of the dispersed phase of gases in packed scrubbers. Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2022. Vol. 56. № 2. pp. 244-251.
7. Dmitriev A.V., Dmitrieva O.S., Madyshev I.N. *Opreделение obyemnogo koeffitsienta massootdachi v gradirnyakh so struyno-plenochnymi kontaktnymi ustroystvami* [Determination of the volumetric mass transfer coefficient in cooling towers with jet-film contact devices]. *Inzhenerno-fizicheskiy zhurnal* [Engineering and Physics Journal], 2021, vol.94, no.1, pp.121-126.

9. Dmitriev A.V., Dmitrieva O.S., Madyshev I.N. Determination of the Volumetric Coefficient of Mass Transfer in Cooling Towers with Jet-Film Contact Devices// *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*.– 2021.– V.94, №1.– Pp.113-117.
10. Laptev A.G., Lapteva E.A. Determining the efficiency of packed gas separators of droplets taking into account the nonuniformity of the gas velocity profile// *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*.– 2021.– V.55, №2.– Pp.301-306.
11. Laptev A.G., Lapteva E.A. Mathematical model and thermohydraulic characteristics of packed scrubbers of condensation cooling of a gas // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*.– 2022.– V.95, №1.– Pp.257-265.
12. Голованчиков А.Б., Меренцов Н.А., Качанов А.В. Моделирование процесса абсорбции в насадочной колонне, работающей в режиме эмульгирования// *Экология и промышленность России*.– 2021.– Т.25, №3.– С.24-29.
13. Дмитриев А.В., Мадышев И.Н., Дмитриева О.С., Николаев А.Н. Исследования диспергирования жидкости и газа в контактных устройствах с увеличенным диапазоном устойчивой работы// *Экология и промышленность России*.– 2017.– Т.21, №3.– С.12-15.
14. Лаптев А.Г., Фарахов Т.М., Дударовская О.Г. Эффективность явлений переноса в каналах с хаотичными насадочными слоями.– Санкт-Петербург: Страта, 2016.– 212 с.
15. Микуленок И.О. Классификация конструкций массообменных колонн с подвижной насадкой (обзор патентов) // *Химическое и нефтегазовое машиностроение*.– 2021.– №4.– С.44-47.
16. Каган А.М., Лаптев А.Г., Пушнов А.С., Фарахов М.И. Контактные насадки промышленных тепло-массообменных аппаратов.– Казань: Отечество, 2013.– 454 с.
17. Меренцов Н.А., Голованчиков А.Б., Персидский А.В., Топилин М.В. Моделирование процессов управления в нефтегазоперерабатывающем массообменном оборудовании.– Волгоград: ВолгГТУ, 2021.– 212 с.
18. Меренцов Н.А., Голованчиков А.Б., Персидский А.В., Лебедев В.Н. Моделирование процессов управления в экологическом массообменном оборудовании.– Волгоград: ВолгГТУ, 2020.– 188 с.
19. Тимонин А.С., Божко Г.В., Борщев В.Я. и др. Оборудование нефтегазопереработки химических и нефтехимических производств.– М.: Инфра-Инженерия, 2022.– 948 с.
8. Dmitriev A.V., Zinurov V.E., Madyshev I.N., Kharkov V.V., Dmitrieva O.S. [Experimental investigation of fill pack impact on thermal-hydraulic performance of evaporative cooling tower]. *Thermal Science and Engineering Progress*, 2021, vol.22, pp.100-125.
9. Dmitriev A.V., Dmitrieva O.S., Madyshev I.N. [Determination of the Volumetric Coefficient of Mass Transfer in Cooling Towers with Jet-Film Contact Devices]. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2021, vol.94, no.1, pp.113-117.
10. Laptev A.G., Lapteva E.A. [Determining the efficiency of packed gas separators of droplets taking into account the nonuniformity of the gas velocity profile]. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2021, vol.55, no.2, pp.301-306.
11. Laptev A.G., Lapteva E.A. [Mathematical model and thermohydraulic characteristics of packed scrubbers of condensation cooling of a gas]. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2022, vol.95, no.1, pp.257-265.
12. Golovanchikov A.B., Merentsov N.A., Kachanov A.V. *Modelirovanie protsessa absorptsii v nasadochnoy kolonne, rabotayushey v rezhime emul'girovaniya* [Simulation of the absorption process in a nozzle column operating in emulsification mode]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and industry of Russia], 2021, vol.25, no.3, pp.24-29.
13. Dmitriev A.V., Madyshev I.N., Dmitrieva O.S., Nikolaev A.N. *Issledovaniya dispergirovaniya zhidkosti i gaza v kontaktnykh ustroystvakh s uvelichennym diapazonom ustoychivoy raboty* [Studies of liquid and gas dispersion in contact devices with an extended range of stable operation]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and industry of Russia], 2017, vol.21, no.3, pp.12-15.
14. Laptev A.G., Farakhov T.M., Dudarovskaya O.G. *Effektivnost' yavleniy perenosa v kanalakh s khaotichnymi nasadochnymi sloyami* [The effectiveness of transfer phenomena in channels with chaotic packing layers]. Saint Petersburg, Strata Publ., 2016, 212 pp.
15. Mikulyonok I.O. *Klassifikatsiya konstruktsiy massoobmennyykh kolonn s podvizhnoy nasadkoy (obzor patentov)* [Classification of designs of mass transfer columns with a movable nozzle (review of patents)]. *Khimicheskoe i neftegazovoe mashinostroenie* [Chemical and oil and gas engineering], 2021, no.4, pp.44-47.
16. Kagan A.M., Laptev A.G., Pushnov A.S., Farakhov M.I. *Kontaktnye nasadki promyshlennykh teplo-massoobmennyykh apparatov* [Contact nozzles of industrial heat and mass transfer devices]. Kazan', Otechestvo Publ., 2013, 454 p.
17. Merentsov N.A., Golovanchikov A.B., Persidskiy A.V., Topilin M.V. *Modelirovanie protsessov upravleniya v neftegazopererabatyvayushem massoobmennom oborudovanii* [Modeling of control processes in oil and gas processing mass transfer equipment]. Volgograd, VSTU Publ., 2021, 212 p.
18. Merentsov N.A., Golovanchikov A.B., Persidskiy A.V., Lebedev V.N. *Modelirovanie protsessov upravleniya v ekologicheskoy massoobmennom oborudovanii* [Modeling of control processes in environmental mass transfer equipment]. Volgograd, VSTU Publ., 2020, 188 p.
19. Timonin A.S., Bozhko G.V., Borshchev V.Ya. and oth. *Oborudovanie neftegazopererabotki khimicheskikh i neftekhimicheskikh proizvodstv* [Equipment for oil and gas processing of chemical and petrochemical industries]. Moscow Infra-Inzheneriy Publ., 2022, 948 p.

А. А. Пышкин (асп.), Э. М. Хамитов (к.х.н., с.н.с.),
Н. М. Шишлов (к.х.н., вед. инж.), С. П. Иванов (к.х.н., в.н.с., зав.лаб.)

ОТНЕСЕНИЕ ИК-СПЕКТРОВ КОМПЛЕКСА 5-(1-ПЕНТИЛ-4-МЕТИЛ-1,2,3-ТРИАЗОЛ-4-ИЛ)-6- МЕТИЛУРАЦИЛА С ХЛОРИДОМ МЕДИ (II)

Уфимский институт химии УФИЦ РАН, лаборатория физико-химических методов анализа
450054, Уфа, пр. Октября, 71; e-mail: pyshkinlexeylexeich@gmail.com

A. A. Pyshkin, E. M. Khamitov, N. M. Shishlov, S. P. Ivanov

IR SPECTRA OF THE 5-(1-PENTYL-4-METHYL-1,2,3- TRIAZOL-4-YL)-6-METHYLURACIL COMPLEX WITH COPPER(II) CHLORIDE

Ufa Institute of Chemistry of UFSC RAS

71, Prospect Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia; e-mail: pyshkinlexeylexeich@gmail.com

Синтезирован комплекс меди(II) с 5-(1-пентил-4-метил-1,2,3-триазол-4-ил)-6-метилурацилом (ТМУ) мольного состава ТМУ:CuCl₂=1:1. Зарегистрированы ИК спектры полученного комплекса. Методом M06/def2-tzvp проведены квантово-химические расчеты структуры комплекса и его ИК спектра. Сопоставлением теоретического и экспериментальных спектров проведено отнесение полос поглощения ИК спектров комплекса с учетом распределения потенциальной энергии (PED). Сдвиги полос поглощения в ИК спектре комплекса (по сравнению со спектром молекулы ТМУ) показывают связи и атомы молекулы ТМУ, участвующие в комплексообразовании с хлоридом меди(II).

Ключевые слова: DFT; PED; ацетон; гетероциклические соединения; ИК-спектроскопия; комплексообразование; триазол; урацил; хлорид меди(II); элементный микроанализ.

Работа выполнена в рамках Госзадания Минобрнауки РФ (№123011300044-5). Запись ИК спектров и квантово-химический расчет произведены на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ УФИЦ РАН и РЦКП «Агидель» УФИЦ РАН.

Триазолпроизводные урацила представляют собой перспективные соединения для разработки новых мотивов, содержащих азотистое основание, которые могут быть использованы для самосборки супрамолекулярных систем и в качестве новых комплексообразующих агентов. Исследование взаимодействия таких лигандов с 3d-металлами

The synthesized complex of copper(II) with 5-(1-pentyl-4-methyl-1,2,3-triazol-4-yl)-6-methyluracil (TMU) has a molar composition of TMU:CuCl₂ = 1:1. The IR spectra of the obtained complex were recorded. Quantum-chemical calculations of the structure of the complex and its IR spectrum were performed using the M06/def2-tzvp method. By comparing the theoretical and experimental spectra, the assignment of absorption bands in the IR spectra of the complex was carried out, taking into account the potential energy distribution (PED). The shifts of the absorption bands in the IR spectrum of the complex (compared to the spectrum of the TMU molecule) indicate the bonds and atoms of the TMU molecule that are involved in the complex formation with copper(II) chloride.

Key words: acetone; complex formation; copper(II) chloride; DFT; elemental microanalysis; heterocyclic compounds; IR spectroscopy; PED; triazole; uracil.

The work was carried out within the framework of the State Assignment of the Ministry of Education and Science of the RF (No.123011300044-5). The recording of IR spectra and quantum-chemical calculations were performed on the equipment of the CCU «Chemistry» of the Ufa Institute of Chemistry of the UfRC of the RAS and the RCCU «Agidel» of the UfRC of the RAS.

методом ЯМР спектроскопии существенно осложняется из-за относительно низкой растворимости производных урацила в водных и неполярных растворителях. Цикл 1,2,3-триазола характеризуется высокой химической стабильностью (он инертен к окислению, восстановлению и гидролизу), ароматичностью, значительным дипольным моментом и способностью к акцептированию во-

Дата поступления 09.09.24

дородных связей¹. В то же время ядро урацила может выступать как донором, так и акцептором водородных связей, участвуя в межмолекулярных взаимодействиях^{2–4}. Ранее был проведен синтез и исследование кислотно-основного равновесия нового производного 6-метилурацила с замещенным 1,2,3-триазольным фрагментом - 5-(1-пентил-4-метил-1,2,3-триазол-4-ил)-6-метилурацил (ТМУ) в водных растворах⁵. Результаты показали, что цикл 1,2,3-триазола не оказывает значительного влияния на кислотно-основные свойства урацильного фрагмента в ТМУ⁶. Ранее нами была исследована структура ТМУ методом ИК-спектроскопии⁷.

Целью данной работы являлось изучение методом ИК-спектроскопии продукта взаимодействия 5-(1-пентил-4-метил-1,2,3-триазол-4-ил)-6-метилурацила с хлоридом меди(II) в ацетоне.

Материалы и методы исследования

5-(1-пентил-4-метил-1,2,3-триазол-4-ил)-6-метилурацил (рис. 1) – ТМУ ($C_{13}H_{19}N_5O_2$, $M = 277.32$ г/моль) синтезирован по методике⁵ и использовался без дополнительной очистки. Сохранение основного вещества > 95% (ВЭЖХ).

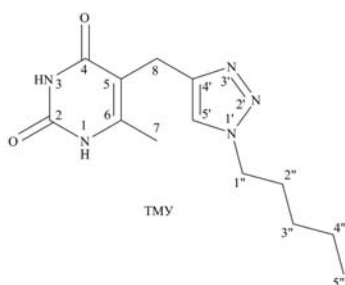


Рис. 1. Структура молекулы ТМУ

Ацетон (C_3H_6O , $M = 58.17$ г/моль) марки «ос.ч.» (ООО «Реактив») использовали в качестве растворителя без дополнительной очистки.

Медь двухлористая, 2-водная ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) марки «х.ч.» (ООО «Реактив») использована без дополнительной очистки.

Методика получения комплекса. К раствору 5-(1-пентил-4-метил-1,2,3-триазол-4-ил)-6-метилурацила массой 0.0251 г в ацетоне добавляли кристаллогидрат хлорида меди(II) массой 0.0154 г в мольном соотношении 1:1. Образовавшийся гомогенный раствор желто-зеленого цвета перемешивали при нагревании до 60 °С с обратным холодильником в течение 2-х ч. После выпадения осадка серого цвета, его отфильтровывали через фильтр Шотта (пор. 16), промывали ацетоном и сушили при комнатной температуре 72 ч. Выход продукта 82%.

ИК спектры регистрировались на Фурье-спектрофотометре IR Prestige-21 (Shimadzu). Все

спектры получены при следующих параметрах спектрофотометра: измерительная мода – «поглощение»; функция аподизации – «Хэпп-Гензель»; число сканов – 20; разрешение – 4 cm^{-1} ; диапазон волновых чисел – 4000–400 cm^{-1} . Путем растирания исследуемых порошков в вазелиновом масле (ВМ) и гексахлорбутадиене (ГХБД) были приготовлены эмульсии, ИК спектры которых записывались в виде тонкой пленки между стеклами КВг.

Квантово-химические расчеты проводили с использованием программного пакета Gaussian09⁸. В качестве основного приближения использовали гибридный функционал M06^{9,10} в сочетании с базисным набором def2-tzvp¹¹. Все структуры, рассчитанные в данной работе, являются стационарными точками на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), что доказано решением колебательной задачи. Для визуализации полученных структурных и геометрических параметров использовали программу Chemcraft Lite. Для количественного определения вкладов движений групп атомов в каждую теоретическую нормальную моду колебания проводился анализ матриц распределения потенциальной энергии (*Potential Energy Distribution* (PED)) с помощью программного обеспечения *Vibrational Energy Distribution Analysis* (VEDA)¹³.

Обсуждение результатов

При взаимодействии ТМУ с хлоридом меди(II) в мольном соотношении 1:1 в ацетоне выпадал осадок серого цвета. Данный осадок был выделен, промыт ацетоном, высушен и проанализирован методом элементного анализа (табл. 1).

Таблица 1

Результаты элементного микроанализа полученного комплекса

Для формулы: $C_{13}H_{19}N_5O_2CuCl_2$ ($CuCl_2$:ТМУ = 1:1)	Элементный состав, %				
	C	H	N	Cl	Cu
Вычислено	37.9	4.6	17.0	17.2	15.4
Найдено	40.2	4.2	17.6	15.7	14.6

Согласно полученным результатам, соединение представляет собой комплекс ТМУ с хлоридом меди(II) в мольном соотношении 1:1.

В связи с малой растворимостью выделенного комплекса в воде и органических растворителях, запись качественных спектров ЯМР представлялась сложной. В связи с этим были записаны ИК спектры выделенного комплекса в виде суспензии в вазелиновом масле и гексахлорбутадиене.

Из-за неоднозначности трактовки некоторых полос поглощения ИК-спектров молекул, в после-

днее время все чаще применяют методы квантовой химии для точного отнесения. В данной работе была проведена оптимизация геометрических параметров комплекса и расчет его теоретического ИК-спектра.

В работе ⁶ при изучении реакционной активности молекулы ТМУ нами было найдено в ней несколько реакционных центров у двойной углеродной связи триазольного фрагмента и у двойной углеродной связи урацильного фрагмента. Опираясь на эти данные, предположена структура комплекса (рис. 2а), где хлорид меди (II) ориентирован на углеродные двойные связи обоих циклов одновременно. Именно это приближение и было оптимизировано (рис. 2б). Полосы поглощения ИК-спектров молекулы комплекса относили по методике, описанной в работе ⁷. Удалось добиться высокой сходимости теоретического расчета и эксперимента (рис. 3). В общей сложности было отнесено 32 полосы поглощения ИК-спектра комплекса (табл. 2).

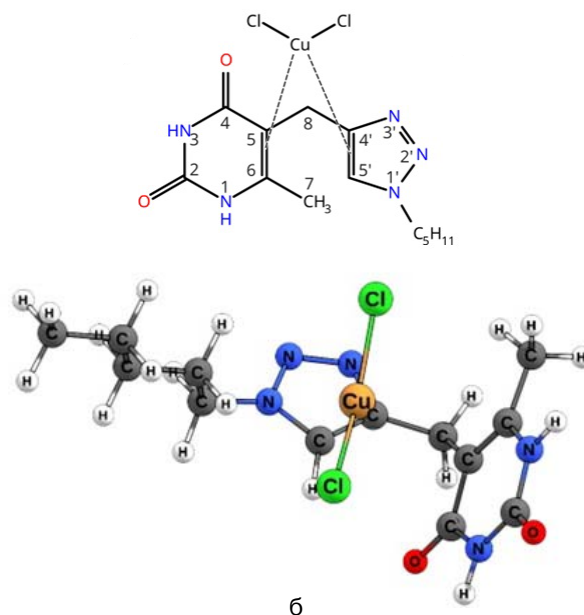


Рис. 2. Структура комплекса ТМУ с хлоридом меди(II): а – предполагаемая; б – оптимизированная

Таблица 2

Отнесенные полосы поглощения ИК-спектра комплекса ТМУ с хлоридом меди (II)

Эксп.	Частота, см ⁻¹		Вклад (%) и тип колебаний
	Расч. Масш.	Расч. Искх.	
3348	3201	3600	100 ν_s (N(3)-H)
3136	3188	3584	100 ν_s (N(1)-H)
3088	2875	3218	99 ν_s (C(5')-H)
3080	2840	3177	10 ν_{as} (C(7)-H ₂) + 89 ν_s (C(7)-H)
2756	2746	3066	62 ν_{as} (C(2'')-H) + 12 ν_s (C(3'')-H ₂)
2727	2733	3051	79 ν_s (C(1'')-H ₂)
1717	1716	1859	81 ν_s (C(2)-O)
1651	1646	1776	81 ν_s (C(4)-O)
1601	1565	1681	68 ν_s (C(5)-C(6))
1431	1431	1524	22 ν_{as} (N(3)-C(6)) + 37 δ_{as} (C(3)-N(2)-H)
1427	1427	1520	18 ν_{as} (C(4')-C(5')) + 43 δ_s (Триазольное кольцо)
1344	1348	1427	39 δ_s (C(8)-H ₂)
1300	1311	1383	11 δ_s (H-C(1'')-C(2'')) + 38 ω_{as} (H-C(1'')-N(1')-C(5'))
1277	1286	1354	19 ν_s (N(2')-N(1')) + 24 δ_s (H-C(1'')-C(2''))
1225	1253	1316	10 ν_s (N(1')-C(2)) + 15 δ_{as} (H-C(2'')-C(3'')) + 15 δ_s (H-N(3)-C(2))
1190	1191	1243	25 ν_s (N(3')-N(2')) + 16 δ_{as} (H-C(3'')-C(4''))
1152	1154	1200	33 ν_{as} (N(1')-C(4)) + 20 δ_s (C(5)-C(8)-H)
1099	1102	1139	12 ν_s (N(1')-C(1'')) + 39 δ_s (C(4')-C(5')-H)
1084	1053	1081	77 ν_{as} (Пентил)
1042	1027	1051	10 ν_{as} (N(1')-C(5')) + 19 ω_{as} (N(3)-C(6)-C(7)-H) + 10 ω_s (N(3)-C(6)-C(7)-H)
974	998	1017	12 δ_{as} (C(4')-C(5')-H) + 42 δ_{as} (N(3')-N(2')-N(1'))
899	909	913	33 ν_{as} (C(3'')-C(4'')) + 10 ω_{as} (C(5')-N(1')-C(1'')-H) + 23 ω_s (C(3'')-C(4'')-C(5'')-H)
887	887	887	15 δ_s (C(5)-C(8)-H) + 20 ω_s (C(4)-C(5)-C(8)-H)
818	835	825	17 ω_s (C(8)-C(4')-C(5')-H) + 10 γ_{as} (O-N(1)-C(5)-C(4))
806	812	799	38 ω_{as} (C(8)-C(4')-C(5')-H)
768	788	771	22 γ_{as} (O-N(1)-C(5)-C(4)) + 35 γ_s (O-N(3)-N(1)-C(2))
721	744	719	11 δ_s (C(5')-N(1')-N(2')) + 20 ω_s (C(4')-N(3')-N(2')-N(4'))
642	661	621	57 δ_s (N(1)-C(4)-O)
635	634	590	78 ω_s (N(1)-C(2)-N(3)-H)
573	604	555	14 ω_s (N(1)-C(2)-N(3)-H) + 13 ω_s (N(3)-C(6)-C(7)-H) + 30 ω_s (C(2)-N(3)-C(6)-C(5))
546	589	537	11 δ_s (C(2)-N(1)-C(4)) + 12 ω_s (C(2)-N(3)-C(6)-C(5))
523	541	481	37 δ_s (C(2'')-C(1'')-N(1'')) + 10 δ_s (C(1'')-C(2'')-C(3''))

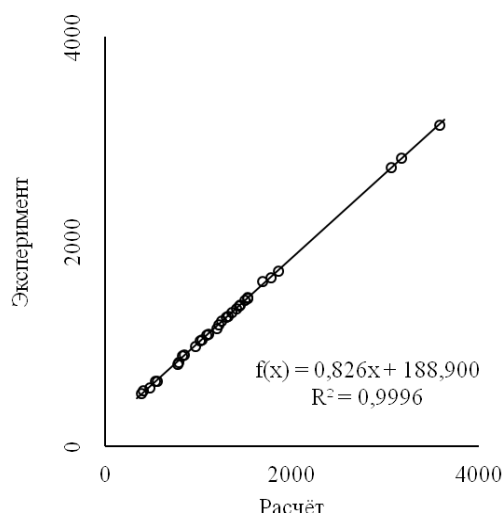


Рис. 3. График соотношения частот теоретических мод и полос поглощения экспериментального ИК-спектра молекулы комплекса ТМУ с хлоридом меди(II)

Как видно из коэффициента сходимости, избранный нами метод способен хорошо предсказывать ИК-спектры молекулы комплекса ТМУ с хлоридом меди(II). Полученную нами функцию линии тренда также можно применить, как поправочный коэффициент при отнесении полос поглощения.

Как видно из табл. 3, наблюдается сильное смещение в области валентных колебаний полос поглощения двойной связи C4- и C5-триазольного кольца в ИК спектре комплекса относительно молекулы ТМУ. При этом также наблюдается менее

значительное смещение в области валентных колебаний полосы поглощения двойной связи N2- и N3-триазольного кольца, а также валентных колебаний двойной связи и карбонильных групп урацильного фрагмента.

Таблица 3
Смещение основных полос поглощения молекулы ТМУ

ТМУ	Комплекс	Δ	Отнесения
1749	1717	33	$\nu_s(\text{C}(2)=\text{O})$
1678	1651	27	$\nu_s(\text{C}(4)=\text{O})$
1643	1601	42	$\nu_s(\text{C}(5)=\text{C}(6))$
1539	1427	112	$\nu_{as}(\text{C}(4')=\text{C}(5')) + \delta(\text{Триазольное кольцо})$
1491	1431	60	$\nu(\text{Урацильное кольцо})$
1362	1371	-10	$\nu_s(\text{N}(1')-\text{C}(5'))$
1277	1225	52	$\nu(\text{N}(2')=\text{N}(3'))$

Таким образом, в результате отнесения колебаний в экспериментальных ИК спектрах комплекса хлорида меди (II) с 5-(1-пентил-4-метил-1,2,3-триазол-4-ил)-6-метилурацилом предположены центры координации молекул ТМУ с ионами меди(II): связи C=C и N=N триазольного цикла и, в меньшей степени, C=C урацильного кольца.

В работе с применением методов квантовой химии было произведено полное отнесение ИК-спектров комплекса 5-(1-пентил-4-метил-1,2,3-триазол-4-ил)-6-метилурацила с хлоридом меди(II) в мольном соотношении 1:1.

Литература

1. Tome A.C. Product class 13: 1, 2, 3-triazoles / In book: Science of Synthesis. – Stuttgart-N.-Y.: Thieme, 2004. – P.415.
2. Иванов С.П., Лысенко К.А., Колядина О.А., Старикова З.А., Муринов Ю.И. Структура и сорбционные свойства 5-гидрокси-6-метилурацила // Журнал физической химии. – 2005. – Т.79, №2. – С.278-284.
3. Shayakhmetova R.Kh., Khamitov E.M., Mustafin A.G., Ivanov S.P., Khursan S.L. Specific Intermolecular Interactions in the Supramolecular Structure of 5-Hydroxy-6-Methyluracil: A DFT Study of the Hydrogen-bonded Dimers // Journal of the Chinese Chemical Society. – 2017. – V.64, №2. – Pp.143-151.
4. Масунов А.Э., Грищенко С.И., Зоркий П.М. Влияние специфических межмолекулярных взаимодействий на кристаллическую структуру, производные и аналоги урацила // Журнал физической химии. – 1993. – Т.67, №2. – С.221-239.
5. Ахияров А.А., Губайдуллина Л.М., Сайфина Л.Ф., Семенов В.Э., Рамазанова Л.А., Лобов А.Н., Файзрахманов И.С., Алехина И.Е., Иванов С.П. Кислотно-основное равновесие нового замещенного 1,2,3-триазольным фрагментом производного 6-метил-

References

1. Tome A.C. [Product class 13: 1, 2, 3-triazoles]. In book: Science of Synthesis. Stuttgart-N.-Y.: Thieme, 2004, p.415.
2. Ivanov S.P., Kolyadina O.A., Murinov Yu.I., Lysenko K.A., Starikova Z.A. [The Structure and Sorption Properties of 5-Hydroxy-6-Methyluracil]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2005, vol.79, no.2, pp.215-221.
3. Shayakhmetova R.Kh., Khamitov E.M., Mustafin A.G., Ivanov S.P., Khursan S.L. [Specific Intermolecular Interactions in the Supramolecular Structure of 5-Hydroxy-6-Methyluracil: A DFT Study of the Hydrogen-bonded Dimers]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2017, vol.64, no.2, pp.143-151.
4. Masunov A.E., Grishchenko S.I., Zorkiy P.M. *Vliyaniye spetsificheskikh mezhmolekulyarnykh vzaimod-eystviy na kristallicheskuyu strukturu, proizvodnyye i analogi uratsila* [Influence of specific intermolecular interactions on the crystal structure, derivatives and analogues of uracil]. *Zhurnal fizicheskoy khimii* [Journal of Physical Chemistry], 1993, vol.67, no.2, pp.221-239.
5. Akhiyarov A.A., Lobov A.N., Ivanov S.P., Gubaidullina L.M., Saifina L.F., Semenov V.E., Ramazanova L.A., Faizrahmanov I.S., Alekhina I.E.

- урачила в водных растворах // Журнал физической химии. – 2021. – Т.95, №2. – С.207-212.
6. Пышкин А.А., Хамитов Э.М., Иванов С.П. Конформационный анализ и оценка электростатического потенциала 5-(1-пентил-4-метил-1,2,3-триазол-4-ил)-6-метилурацила // Вестник Башкирского университета. – 2021. – Т.26, №2. – С.321-326.
 7. Пышкин А.А., Хамитов Э.М., Шишлов Н.М., Иванов С.П. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах 5-(1-пентил-4-метил-1,2,3-триазол-4-ил)-6-метилурацила // Вестник Томского государственного университета. Химия. – 2023. – №31. – С.62-72.
 8. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G. and others. Gaussian 09, Revision C.01. – Wallingford CT: Gaussian Inc., 2010.
 9. Zhao Y., Truhlar D.G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals // Theoretical Chemistry Accounts. – 2008. – V.120, №1. – Pp.215-241.
 10. Landeros-Martinez L.-L., Glossman-Mitnik D., Orrantia-Borunda E., Flores N. Theoretical Calculation of UV-Vis, IR Spectra and Reactivity Properties of Tamoxifen Drug: A Methodology Comparison // MOJ Bioorganic & organic Chemistry. – 2017. – V.1. – Pp.1-9.
 11. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2005. – V.7, №18. – P.3297.
 12. Jamroz M.H. Vibrational Energy Distribution Analysis (VEDA): Scopes and limitations // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2013. – V.114. – Pp.220-230.
6. [Acid-Base Equilibrium Of A 6-Methyluracil Derivative With 1,2,3-Triazole Fragment In Aqueous Solutions]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2021, vol.95, no.2, pp.279-284.
 6. Pyshkin A.A., Khamitov E.M., Ivanov S.P. *Konformatsionnyi analiz i otsenka elektrostaticheskogo potentsiala 5-(1-pentil-4-metil-1,2,3-triazol-4-il)-6-metiluratsila* [Conformational analysis and assessment of the electrostatic potential of 5-(1-pentyl-4-methyl-1,2,3-triazol-4-yl)-6-methyluracil]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of the Bashkir University], 2021, vol.26, no.2, pp.321-326.
 7. Pyshkin A.A., Khamitov E.M., Shishlov N.M., Ivanov S.P. *Otneseniye polos pogloshcheniya v IK-spektrakh 5-(1-pentil-4-metil-1,2,3-triazol-4-il)-6-metiluratsila* [Assignment of absorption bands in the IR spectra of 5-(1-pentyl-4-methyl-1,2,3-triazol-4-yl)-6-methyluracil]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimiya* [Bulletin of Tomsk State University. Chemistry], 2023, no.31, pp.62-72.
 8. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G. and others. [Gaussian 09, Revision C.01]. Wallingford CT, Gaussian Inc., 2010.
 9. Zhao Y., Truhlar D.G. [The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals]. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2008, vol.120, no.1, pp.215-241.
 10. Landeros-Martinez L.-L., Glossman-Mitnik D., Orrantia-Borunda E., Flores N. [Theoretical Calculation of UV-Vis, IR Spectra and Reactivity Properties of Tamoxifen Drug: A Methodology Comparison]. *MOJ Bioorganic & organic Chemistry*, 2017, vol.1, pp.1-9.
 11. Weigend F., Ahlrichs R. [Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005, vol.7, no.18, p.3297.
 12. Jamroz M.H. [Vibrational Energy Distribution Analysis (VEDA): Scopes and limitations]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2013, vol.114, pp.220-230.

В. А. Крайкин (д.х.н., г.н.с.), И. И. Носовская (к.х.н., м.н.с.), Н. Г. Гилева (д.х.н., с.н.с.)

**СОВМЕСТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ПСЕВДОДИХЛОРАНГИДРИДА
4',4''-БИС-(2-КАРБОКСИБЕНЗОИЛ)ТЕРФЕНИЛА
И ПОЛИТЕРФЕНИЛЕНФТАЛИДА В РЕАКЦИОННОЙ
МАССЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Уфимский институт химии УФИЦ РАН, лаборатория полимерной химии
450054, Уфа, пр. Октября, 69; e-mail: vkraikin@mail.ru

V. A. Kraikin, I. I. Nosovskaya, N. G. Gileva

**JOINT DETERMINATION
OF 4',4''-BIS-(2-CARBOXYBENZOYL)TERPHENYL
PSEUDODICHLOROANHYDRIDE
AND POLYTERPHENYLENEPHTHALIDE IN THE
REACTION MASS BY SPECTROPHOTOMETRIC METHOD**

Ufa Institute of Chemistry of UFSC RAS
69, Prospect Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia; e-mail: vkraikin@mail.ru

Разработана методика количественного определения псевдодихлорангидрида 4',4''-бис-(2-карбоксибензоил)терфенила (ДХА) и политерфениленфталида (ПТФ) в реакционной массе без их предварительного разделения, основанная на спектрофотометрии интенсивно окрашенных ионизированных форм этих соединений, образующихся при растворении в концентрированной серной кислоте. В растворе 94–98 %-ной кислоты стандартным спектрофотометрическим методом Бугера-Ламберта-Бера и методами производной спектроскопии (методом второй производной и методом «ноль-точки») определяется суммарное содержание концевых хлорангидридных групп в ДХА и в полимере. В 81%-ной H_2SO_4 проводится определение содержания ДХА. Содержание хлорангидридных концевых групп в ПТФ рассчитывается по разности показателей.

Ключевые слова: ионизация; политерфениленфталид; псевдодихлорангидрид; производная спектроскопия; серная кислота; титрование; УФ-спектроскопия.

A method has been developed for quantitative determination of pseudodichloroanhydride 4',4''-bis-(2-carboxybenzoyl)terphenyl (DCA) and polyterphenylenephthalide (PTP) in the reaction mass without their preliminary separation, based on spectrophotometry of intensely colored ionized forms of these compounds formed upon dissolution in concentrated sulfuric acid. In a 94–98 % acid solution, the total content of terminal acid chloride groups in DCA and in the polymer is determined by the standard Bouguer-Lambert-Beer spectrophotometric method and derivative spectroscopy methods (the second derivative method and the «zero-point» method). The DCA content is determined in 81% H_2SO_4 . The content of acid chloride terminal groups in PTP is calculated by the difference.

Key words: derivative spectroscopy; ionization; polyterphenylenephthalide; pseudodichloroanhydride; sulfuric acid; titration; UV spectroscopy.

**Работа выполнена по теме
№122031400279-9 госзадания УФИХ УФИЦ
РАН**

**The work was carried out on topic no.
122031400279-9 of the state assignment of the Ufa
Institute of Chemistry of Ufa Federal Research
Centre of the RAS**

Дата поступления 19.09.24

Из-за низкой растворимости, поликонденсация псевдохлорангида 4',4''-бис-(2-карбоксибензоил)терфенила (**1**) ДХА, с терфенилом **2** до глубоких конверсий протекает, как частично гетерофазная, вследствие чего образующийся политерфениленфталид ПТФ **3** почти всегда содержит некоторое количество не вступившего в реакцию ДХА (схема 1).

Чтобы в таких условиях получать образцы политерфениленфталидов **3** необходимого состава (с определенным типом концевых групп), с заданной молекулярной массой и требуемой степенью чистоты, необходимо контролировать содержание ДХА на всех стадиях получения полимера. Особенно важна чистота и структурная однородность политерфениленфталидных блоков, используемых без промежуточного выделения для получения ди- и триблочных полиариленфталидов по двухстадийной одnoreакторной схеме ¹. Для слежения за изменением состава реакционной массы при синтезе ПТФ нами разработана методика спектрофотометрического определения ДХА и ПТФ без их предварительного разделения, основанная на способности этих соединений растворяться в концентрированной серной кислоте с образованием интенсивно окрашенных и стабильных растворов.

Материалы и методы исследования

Исходные вещества и оборудование

ДХА получали по методике ², а ПТФ для калибровочных растворов ($M_n=30000$) аналогично ³.

Хлороформ, класса о.с.ч. очищали перегонкой над P_2O_5 . Серную кислоту марки ХЧ 11-5 крепостью 94% использовали без дополнительной очистки, 81 и 60 %-ные растворы кислоты получали разбавлением 94%-ной кислоты свежеперегнанной дистиллированной водой, 98%-ную серную кислоту получали перегонкой 94%-ной H_2SO_4 на воздухе при атмосферном давлении.

Спектры поглощения сернокислотных растворов анализируемых соединений регистриро-

вали при комнатной температуре на сканирующем спектрофотометре UV-1600 фирмы «Shimadzu», используя кварцевые кюветы толщиной 1 см. Для отбора алиquot использовали микропипетки BiohitProline с диапазонами отбираемых объемов 10–100, 100–1000 и 1000–5000 мкл. Плотность серной кислоты определяли пикнометрическим методом. Взвешивание образцов проводили на весах SartoriusM2P (чувствительность 10^{-6} г).

Приготовление растворов

Аликвоты объемом 0.04–0.3 мл раствора, полученного растворением 10 мг ПТФ в 50 мл хлороформа, вносили в колбы, которые затем помещали в нагретый до 80 °С сушильный шкаф. После испарения растворителя и охлаждения колб в них заливали аликвоты сернокислотного раствора ДХА, полученного растворением 10 мг ДХА в 50 мл 94–98%-ной H_2SO_4 , а затем автоматической пипеткой в каждую колбу добавляли по 5 мл 94–98%-ной H_2SO_4 . Растворы второй аналогичной серии оттитровывали, добавляя точно рассчитанное количество дистиллированной воды (или 60%-ной H_2SO_4). Калибровочные растворы ДХА в разбавленной кислоте готовили двумя способами: титрованием водой растворов ДХА в 94(98)%-ной кислоте и прямым растворением ДХА в 81%-ной кислоте (в экстракционном методе). Аналогичным образом готовились растворы продуктов поликонденсации.

Методика экстракции ДХА 81%-ной серной кислотой

Раствор поликонденсационной массы в хлороформе помещали в пробирку, добавляли порцию 81%-ной серной кислоты и при периодическом взбалтывании выдерживали в течение 2-3 мин. После расслоения эмульсии отбирали окрашенный сернокислотный раствор ДХА. Операцию повторяли 5-7 раз до получения бесцветного сернокислотного слоя. Полученные растворы объединяли, разбавляли в мерной колбе и фотометрировали.

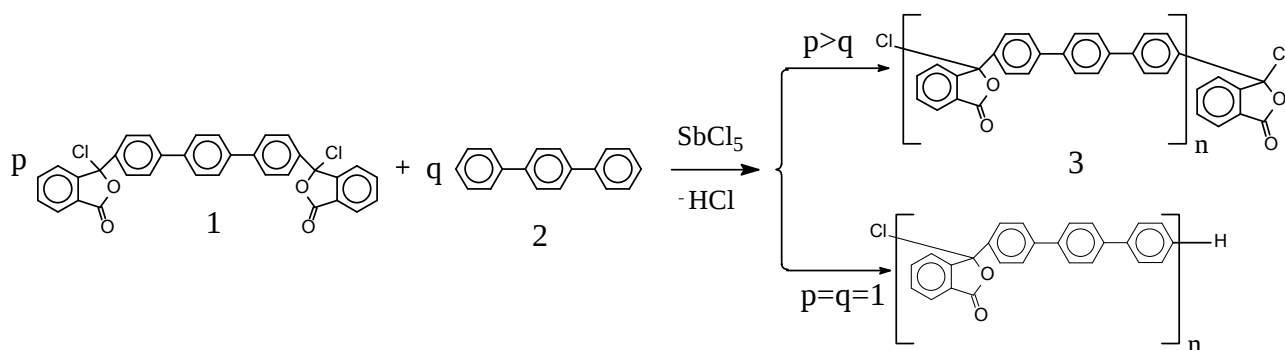


Схема 1

Фотометрические методы определения

Применимость предлагаемых методов для определения ДХА и ПТФ была проверена на искусственных смесях этих соединений, взятых в различных пропорциях (табл. 1).

Таблица 1
Состав модельных смесей ДХА и ПТФ

№ смеси	ДХА/ПТФ (мольное отношение)	Введено, мл			
		ДХА* (в 94% H ₂ SO ₄)	ПТФ** (в CHCl ₃)	94% H ₂ SO ₄	60% H ₂ SO ₄
1	11/89	0.05	0.25	5.0	-
2	11/89	0.06	0.30	5.0	3.802
3	21/79	0.10	0.24	5.0	3.832
4	42/58	0.23	0.20	5.0	3.930
5	53/47	0.26	0.15	5.0	3.952
6	62/38	0.31	0.12	5.0	3.990
7	72/28	0.40	0.10	5.0	4.058
8	81/19	0.60	0.09	5.0	4.208
9	91/9	0.60	0.04	6.5	5.335

* – концентрация ДХА $3.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л;

** – концентрация ПТФ $5.6 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

В исследованном диапазоне концентраций сернокислотные растворы ДХА и ПТФ достаточно устойчивы (изменение оптической плотности в течение дня не превышает 1–2 %) и подчиняются закону Бугера-Ламберта-Бера, о чем свидетельствуют высокие значения коэффициентов корреляции в уравнениях линейной регрессии концентрационных зависимостей A и $d2A/d\lambda^2$ (табл. 2).

В методе, основанном на 2-ой производной, чтобы минимизировать наложение максимума полосы поглощения ПТФ в области 550 нм, измерение проводили по правому плечу производной (от 438.5 до 584 нм), задавая максимальное значение коэффициента $\Delta\lambda=40$ (рис. 1). Загрубление $\Delta\lambda$ дает наилучшее отношение сигнал/шум, и, хотя приводит к некоторому уменьшению предела чувствительности, увеличивает селективность аналитического определения.

В методе «ноль-точка», вторая производная спектра ДХА пересекает нулевую линию ($d2A/d\lambda^2 = 0$) при длине волны 622 нм, в то время как вторая производная спектра ПТФ проходит через точку «ноль» при 405 нм. Значение амплитуды h_3 , измеряемое при длине волны 622 нм, зависит только от концентрации ДХА, а ее значение при 405 нм (h_4) – только от концентрации ПТФ, что позволяет одновременно определять содержание каждого из аналитов (рис. 2).

В обоих методах калибровочные кривые следуют закону Бера до концентрации 40 мг/мл каждого аналита. В первом методе калибровки ДХА линейны при 583.0 нм (в 98%-ной H₂SO₄), 570.5 (в 94%-ной H₂SO₄), 430.0 нм (в 82%-ной H₂SO₄) и при 427.5 нм (в 81%-ной H₂SO₄). Для ПТФ графики регрессии линейны при 745.0 нм (в 98%-ной H₂SO₄), 740.5 (в 94%-ной H₂SO₄).

Результаты и их обсуждение

По аналогии с общепринятыми механизмами ионизации бензойной, бензоилбензойной и ряда других ароилбензойных кислот и их производных ^{4–8} можно предположить, что в концентрированной (94–100 %-ной) серной кислоте ДХА находится преимущественно в виде сине-фиолетового дикатиона, имеющего интенсивную полосу поглощения с максимумом при 580 нм (рис. 3). При титровании сернокислотного раствора водой дикатион превращается в протонированную дикислоту желтого цвета ($\lambda_{max}=434$ нм) а та, в свою очередь, теряя протоны, переходит в бесцветную нейтральную форму, которая поглощает в области 342 нм. По-иному реагирует на изменение кислотности среды ПТФ: с уменьшением концентрации H₂SO₄ с 98 до 81 % его раствор постепенно обесцвечивается, не меняя при этом цвета.

Таблица 2
Параметры линейной регрессии для концентрационных зависимостей A и $d2A/d\lambda^2$ для ДХА и ПТФ

Аналит	Метод	H ₂ SO ₄ , %	λ , нм	Уравнение линейной регрессии	r	S_r
ДХА	1	98	583.0	$A_1 = 1.83 \cdot 10^{-3} + 8.46 \cdot 10^{-4} \cdot c$	0.9997	$1.29 \cdot 10^{-2}$
	2		594.0/655.0	$h_1 = 3.49 \cdot 10^{-9} + 1.55 \cdot 10^{-4} \cdot c$	0.9997	$1.23 \cdot 10^{-7}$
	1	94	570.5	$A_2 = -4.66 \cdot 10^{-3} + 6.22 \cdot 10^{-4} \cdot c$	0.9993	$1.42 \cdot 10^{-2}$
	2		584.0/651.5	$h_2 = -3.01 \cdot 10^{-9} + 2.90 \cdot 10^{-4} \cdot c$	0.9998	$1.63 \cdot 10^{-7}$
	1	82	430.0	$A_3 = -9.71 \cdot 10^{-3} + 5.46 \cdot 10^{-4} \cdot c$	0.9999	$3.00 \cdot 10^{-3}$
	2		434.0/487.0	$h_3 = -1.11 \cdot 10^{-7} + 1.53 \cdot 10^{-4} \cdot c$	0.9999	$7.66 \cdot 10^{-8}$
	1	81	427.5	$A_4 = -5.90 \cdot 10^{-3} + 3.93 \cdot 10^{-4} \cdot c$	0.9994	$7.90 \cdot 10^{-3}$
	2		434.0/487.0	$h_4 = -4.26 \cdot 10^{-8} + 2.29 \cdot 10^{-4} \cdot c$	0.9992	$4.22 \cdot 10^{-7}$
ПТФ	1	98	745.0	$A_5 = -6.13 \cdot 10^{-2} + 7.01 \cdot 10^{-4} \cdot c$	0.9999	$3.30 \cdot 10^{-3}$
	2		756.0/809.0	$h_5 = -2.09 \cdot 10^{-6} + 1.61 \cdot 10^{-4} \cdot c$	0.9999	$1.25 \cdot 10^{-7}$
	1	94	740.5	$A_6 = -4.29 \cdot 10^{-2} + 6.08 \cdot 10^{-4} \cdot c$	0.9995	$1.73 \cdot 10^{-2}$
	2		751.0/804.5	$h_6 = -2.76 \cdot 10^{-8} + 1.89 \cdot 10^{-4} \cdot c$	0.9998	$1.66 \cdot 10^{-7}$

Цветовые отличия различных ионизированных форм дихлорангидрида и полимера позволяют определять ДХА в поликонденсационной массе как в виде дикатиона (совместно с ПТФ), так и в виде протонированной дикислоты (при оттитрованном ПТФ). Как видно из табл. 3 и 4, оба метода дают сопоставимые результаты, что позволяет использовать их для заявленных целей.

При переходе от модельных смесей к реакционным массам было обнаружено, что при большом избытке ПТФ (табл. 5), метод 1 в 94%-ной кислоте дает завышенное по сравнению с методом 2 (в 81%-ной H_2SO_4), содержание ДХА, и чем больше избыток взятого для получения ПТФ ДХА (чем меньше молекулярная масса образующегося полимера), тем больше разнятся результаты определения ДХА методом 1 (в 94%-ной H_2SO_4) и методом 2 (в 81%-ной H_2SO_4). Как показали последующие опыты, завышенное значение содержания ДХА, полученное первым методом,

обусловлено наличием концевых хлорангидридных групп в ПТФ, которые поглощают в той же области спектра, что и ДХА. Поскольку ДХА растворяется в разбавленной (81%-ной H_2SO_4), а ПТФ не растворяется, методом экстракции удалось разделить оба типа концевых групп (в ДХА и в ПТФ), а затем оценить содержание концевых хлорангидридных групп в выделенном полимере (табл. 6).

Таким образом, разработана методика количественного фотометрического анализа состава реакционной массы, образующейся при поликонденсации ДХА и терфенила: в растворе 94–98 %-ной кислоты методом 1 определяется суммарное содержание хлорангидридных групп в ДХА и в ПТФ, затем раствор титруется водой до 81%-ной концентрации H_2SO_4 и определяется свободный ДХА. Содержание концевых хлорангидридных групп рассчитывается по разности показателей.

Таблица 3

Результаты спектрофотометрического определения ДХА в модельных двухкомпонентных смесях

№ смеси	Введено, мкг	Найдено в 94%-ной H_2SO_4				Найдено в 81%-ной H_2SO_4			
		Метод 1		Метод 2		Метод 1		Метод 2	
		m , мкг	δ , %	m , мкг	δ , %	m , мкг	δ , %	m , мкг	δ , %
1	10.0	13.1	31.1	10.0	0.2	-	-	-	-
2	12.0	-	-	-	-	15.4	28.6	13.0	8.1
3	20.0	21.8	9.0	20.2	0.8	20.2	1.1	20.0	-0.0
4	20.0	22.1	11.1	20.0	0.2	-	-	-	-
5	20.0	21.3	6.6	19.3	-3.4	20.5	2.6	19.2	-3.9
6	46.0	48.3	5.1	43.9	-4.5	44.8	-2.7	44.2	-4.0
7	52.0	54.5	4.9	51.1	-1.7	49.3	-5.3	49.2	-5.4
8	62.0	62.7	1.1	60.3	-2.7	60.1	3.0	60.1	3.1
9	80.0	75.0	-6.3	75.6	-5.5	80.3	0.4	80.6	0.8
10	120.0	112.2	-6.5	121.7	-1.4	115.5	-3.7	114.9	-4.3
11	120.0	114.0	-5	121.6	-1.3	122.3	1.9	131.7	9.8
12	160.0	161.3	0.8	170.7	-6.7	157.9	-1.3	159.6	-0.2
Среднее значение			4.7		0.7		1.9		0.2

Таблица 4

Результаты спектрофотометрического определения ПТФ в модельных двухкомпонентных смесях

№ смеси	Введено, мкг	Найдено в 94%-ной H_2SO_4			
		Метод 1		Метод 2	
		m , мкг	δ^* , %	m , мкг	δ^* , %
1	50.0	51.1	2.12	50.9	1.9
3	48.0	41.5	-13.6	47.4	-1.3
6	40.0	42.6	6.6	40.9	2.2
7	30.0	30.8	2.7	28.6	-4.6
8	24.0	24.9	3.7	21.7	-9.7
5	20.0	17.4	-12.8	20.2	1.1
4	20.0	20.6	3.2	20.6	3.0
9	20.0	17.0	-15.1	20.8	4.0
10	18.0	16.4	-9.0	17.8	-1.3
12	10.0	7.8	-21.8	9.8	-2.1
11	8.0	5.9	-25.8	8.0	0
Среднее значение			-7.5		0.6

* δ , % – относительная погрешность определения.

**Результаты определения ДХА и ПТФ
в образцах поликонденсационной массы, полученных при различном избытке ДХА ($n = 7$)**

Аналит	1/2	Введено m , мг	Найдено m , мг (%)			
			в 94%-ной H_2SO_4		в 82%-ной H_2SO_4	
			Метод 1	Метод 2	Метод 1	Метод 2
ДХА	1.20	1.06	0.23 (21.3)	0.14 (12.9)	0.19 (18.4)	0.14 (13.2)
	1.20	2.48	0.52 (20.8)	0.33 (13.3)	0.45 (18.3)	0.33 (13.3)
	1.04	4.95	0.22 (4.5)	0.06 (1.4)	0.23 (4.7)	0.08 (1.6)
ПТФ	1.20	1.06	0.72 (67.8)	0.67 (63.4)	-	-
	1.20	2.48	1.57 (63.3)	1.37 (55.2)	-	-
	1.04	4.95	4.60 (93.0)	4.63 (93.6)	-	-

Таблица 6

**Содержание ДХА и ПТФ в образце поликонденсационной массы,
полученной при 20%-ном избытке ДХА (экстракция 81%-ной серной кислотой) ($n = 5$)**

Масса образца m , мг	Метод/концентрация кислоты, %	Найдено		
		ДХА	Концевые группы	ПТФ
		m , мг (%)	m , мг (%)	m , мг (%)
18.6	1/81			
	2/81	2.66 (14.3)	-	-
	1/94			
	2/94	-	1.63 (8.8)	11.6 (62.4)

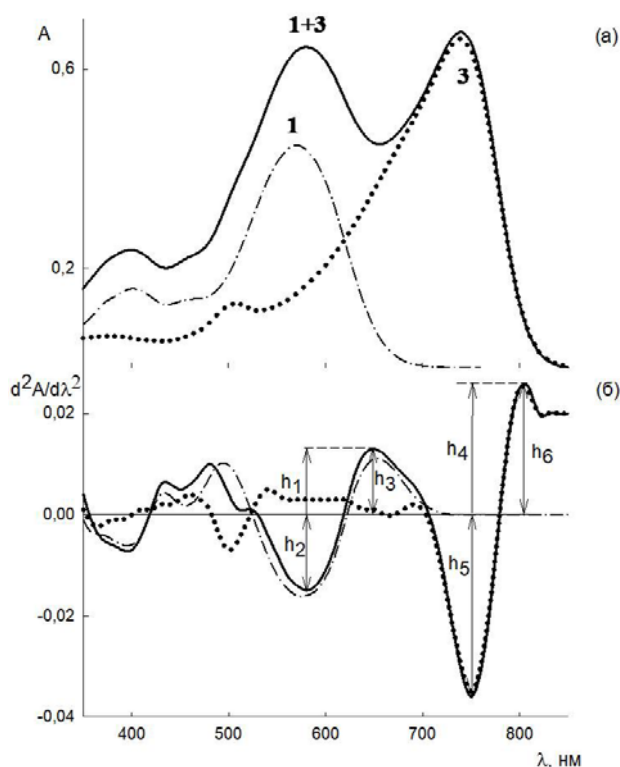


Рис. 1. Электронные спектры поглощения (а) и их вторые производные (б) ДХА (1), ПТФ (3) и их смеси (1+3) в 94%-ной серной кислоте

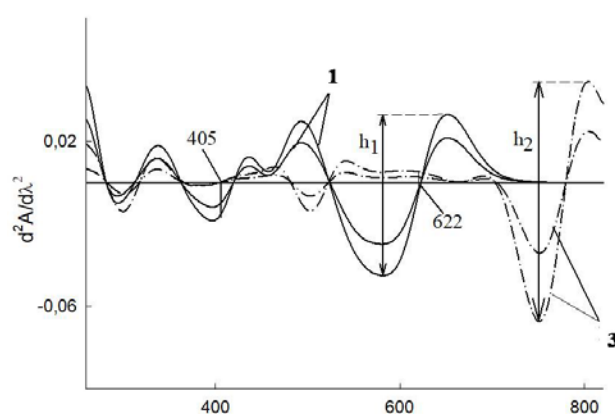


Рис. 2. Вторые производные спектров дихлорангидрида 1 и политерфениленфталида 3 в 94%-ной серной кислоте

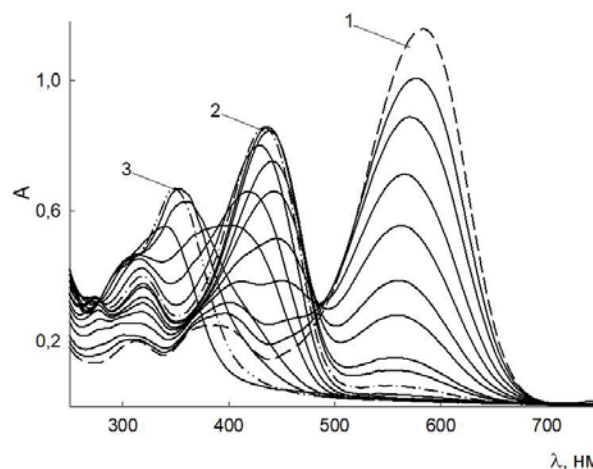


Рис. 3. Эволюция спектра сернокислотного раствора ДХА при титровании водой (спектры приведены к одному объему). Концентрация H_2SO_4 : 1 – 98%; 2 – 81%; 3 – 64%

Метод, разработанный для псевдодихлорангидрида *орто*-(4',4''-терфенил)бензойной кислоты, может быть распространен на другие дихлорангидриды (а также на псевдомонохлорангидриды), что открывает широкие возможности для изучения кинетики (со)поликонденсации и для определения реакционной способности мономеров данного класса.

Литература

1. Крайкин В.А., Носовская И.И., Фатыхов А.А., Лачинов А.Н., Рахмеев Р.Г. Синтез диблочных полиарилефталидов с терфениленовыми и дифениленоксидными фрагментами в основной цепи // Вестник Башкирского университета. – 2014. – Т.19, №2. – С.411-416.
2. Золотухин М.Г., Егоров А.Е., Седова Э.А., Сорокина Ю.Л., Ковардаков В.А., Салазкин С.Н., Сангалов Ю.А. Дихлорангидриды бис-(*орто*-кетокарбоновых кислот) – перспективные мономеры для синтеза новых полимеров // Доклады Академии наук СССР. – 1990. – Т.311, №1. – С.127-130.
3. Сигаева Н.Н., Золотухин М.Г., Козлов В.Г., Володина В.П., Филатова Э.С., Сорокина Ю.Я., Егоров А.Е., Монаков Ю.Б. Молекулярные и гидродинамические характеристики политерфенилфталидов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 1995. – Т.37, №12. – С.2066-2070.
4. Gillespie R.J., Robinson E.A. Extraordinary Dipositive Carbonium Ions. A Re-examination of the Evidence for Their Formation in Sulfuric Acid // Journal of the American Chemical Society. – 1965. – V.87. – Pp.2428-2434.
5. Newman M.S. A Mechanism for the Formation of Anthraquinone from *o*-Benzoylbenzoic Acid // Journal of the American Chemical Society. – 1942. – V.64. – Pp.2324-2325.
6. Newman M. S., Deno N. C. Behavior of Organic Compounds in 100% Sulfuric Acid // Journal of the American Chemical Society. – 1951. – V.73. – Pp.3651-3653.
7. Newman M. S., Kuivila H. G., Garrett A. B. Normal and Complex Ionization of Organic Molecules in Solvent Sulfuric Acid. I. Methyl 2,4,6-Trimethylbenzoate; *o*-Benzoylbenzoic Acid and its Normal and Pseudo Methyl Esters // Journal of the American Chemical Society. – 1945. – V.67. – Pp.704-706.
8. Ross S. D., Schwarz M. The Polymerization of *o*-*p*-Toluybenzoic Acid // Journal of the American Chemical Society. – 1955. – V.77. – Pp.3020-3023.

References

1. Kraikin V.A., Nosovskaya I.I., Fatykhov A.A., Lachinov A.N., Rakhmееv R.G. *Sintez diblochnykh poliarilenftalidov s terfenilenovymi i difenilenoksidnymi fragmentami v osnovnoy tsepi* [Synthesis of diblock copolyarylenephthalides with diphenyloxide and terphenyl fragments in the main chain]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of the Bashkir University], 2014, vol.19, no.2, pp.411-416.
2. Zolotukhin M.G., Egorov A.E., Sedova E.A., Sorokina Yu.L., Kovardakov V.A., Salazkin S.N., Sangalov Yu.A. *Dikhlorangidridy bis-(orto-ketokarbonovykh kislot) – perspektivnye monomery dlya sinteza novykh polimerov* [Dichloranhydrides of bis-(ortho-ketocarbonic acids) as a perspective monomers for synthesis of novel polymers]. *Doklady Akademii nauk SSSR* [Reports of the USSR Academy of Sciences], 1990, vol.311, no.1, pp.127-130.
3. Sigaeva N.N., Zolotukhin M.G., Kozlov V.G., Volodina V.P., Filatova E.S., Sorokina Yu.Ya., Egorov A.E., Monakov Yu.B. *Molekulyarnye i gidrodinamicheskie kharakteristiki politerfenilenftalida* [Molecular and hydrodynamic characteristics of poly(terphenylene phthalide)] *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya B* [Polymer Science, Series B], 1995, vol.37, no.12, pp.2066-2070.
4. Gillespie R. J., Robinson E. A. [Extraordinary Dipositive Carbonium Ions. A Re-examination of the Evidence for Their Formation in Sulfuric Acid]. *Journal of the American Chemical Society*, 1965, vol.87, pp.2428-2434.
5. Newman M. S. [A Mechanism for the Formation of Anthraquinone from *o*-Benzoylbenzoic Acid]. *Journal of the American Chemical Society*, 1942, vol.64, pp.2324-2325.
6. Newman M. S., Deno N. C. [Behavior of Organic Compounds in 100% Sulfuric Acid]. *Journal of the American Chemical Society*, 1951, vol.73, pp.3651-3653.
7. Newman M. S., Kuivila H. G., Garrett A. B. [Normal and Complex Ionization of Organic Molecules in Solvent Sulfuric Acid. I. Methyl 2,4,6-Trimethylbenzoate; *o*-Benzoylbenzoic Acid and its Normal and Pseudo Methyl Esters]. *Journal of the American Chemical Society*, 1945, vol.67, pp.704-706.
8. Ross S. D., Schwarz M. [The Polymerization of *o*-*p*-Toluybenzoic Acid]. *Journal of the American Chemical Society*, 1955, vol.77, pp.3020-3023.

Р. С. Сякаев (асп.)^а, Г. Г. Бижанова (к.х.н., ст.преп.)^б,
А. В. Сидельников (д.х.н., проф.)^б, А. Г. Мустафин (д.х.н., проф.)^а

ТЕМПОРАЛЬНЫЙ ПОДХОД К ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОМУ РАСПОЗНАВАНИЮ ВИТАМИНОВ ГРУППЫ В С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ *о*-АНИЗИДИНА И МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ПО МЕТОДУ ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТ

Уфимский университет науки и технологий,
^а кафедра физической химии и химической экологии,
^б кафедра зеленой химии и ресурсосберегающих технологий
450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди 32; e-mail: bizhanova111@mail.ru

R. S. Syakaev, G. G. Bizhanova, A. V. Sidelnikov, A. G. Mustafin

A TEMPORAL APPROACH TO THE VOLTAMMETRIC RECOGNITION OF B VITAMINS USING *o*-ANISIDINE ELECTROPOLYMERIZATION AND MACHINE LEARNING USING THE PRINCIPAL COMPONENT METHOD

Ufa University of Science and Technology
32, Zaki Validi Str., 450076, Ufa, Russia; e-mail: bizhanova111@mail.ru

Исследовано вольтамперометрическое поведение темпорального электрохимического сенсора, основанного на индикаторной электрополимеризации анизида в присутствии различных биологически активных веществ на примере витаминов группы В. Использование темпорального подхода оправдано в тех случаях, когда реакцию или процесс необходимо проводить в течение большего промежутка времени, чем это необходимо для реализации общеизвестных методов вольтамперометрического анализа, при этом регистрируется в сотни раз больше вольтамперограмм в формате временных рядов токов, происходит накопление малых сигналов на фоне больших, возрастает чувствительность сенсорной системы за счет применения специальных способов обработки темпоральных баз данных. Установлено, что массив токов во всем диапазоне рабочих потенциалов отражает динамику изменения поверхностного слоя, который постоянно самоочищается по мере образования полимерных молекул в присутствии микрокомпонентов витаминных препаратов.

Ключевые слова: анизидин; биологически активные вещества; витамины; вольтамперометрия; метод главных компонент; электронный язык; электрополимеризация.

This work is the first to study the voltammetric behavior of a temporal electrochemical sensor based on the indicator electropolymerization of anisidine in the presence of various biologically active substances using the example of B vitamins. The use of a temporal approach is justified in cases where a reaction or process must be carried out over a longer period of time than necessary for the implementation of well-known methods of voltammetric analysis. With the temporal approach, hundreds of times more voltammograms are recorded in the format of time series of currents, small signals accumulate against the background of large ones, and the sensitivity of the sensor system increases due to the use of special methods for processing temporal databases. It has been established that the array of currents over the entire range of operating potentials reflects the dynamics of changes in the surface layer, which is constantly self-modifying as polymer molecules are formed in the presence of microcomponents of vitamin preparations.

Key words: anisidine; biologically active substances; electronic language; electropolymerization; principal component method; vitamins; voltammetry.

Дата поступления 30.06.24

В современной литературе по естественным наукам имеется ограниченное количество работ, раскрывающих проблему темпоральности и ее практической значимости, а в области химии таких работ – единицы. Между тем в социологии, биологии, психологии, музыке, истории и других некоторых областях темпоральный подход к исследованию больших данных изучается достаточно давно.

Роль времени в исследовании многомерных данных уже не является только хронологическим параметром состояния системы как точки отсчета включения тех или иных новых значений и характеристик объекта. Подтверждением являются работы в области информатики и появление новых по своему содержанию баз данных с приставкой «темпоральные». Для темпоральных баз данных (ТБД) требуются и новые алгоритмы обработки, задачами которых занимаются специалисты по информатике в последнее время все чаще и чаще. Методология исследования объектов, реакций и процессов с использованием темпорального подхода требует «особых» приемов накопления и обработки и основывается на концепции BIGDATA, регистрируемых в течение многих и многих периодов времени. В зависимости от природы сигналов, механизма их формирования такие временные циклы могут насчитывать секунды, минуты и даже годы. Важно, что при регистрации большого числа данных должно формироваться достаточное количество темпоральных сигналов, содержащих полезную информацию. Чаще эти данные с малой интенсивностью и поэтому не всегда распознаются с первого взгляда, но с использованием методов хеометрики в большом временном интервале могут быть расшифрованы с необходимой точностью и достоверной вероятностью. Например, в основе хроматографического разделения веществ лежат многократные процессы сорбции/десорбции компонентов при их движении в колонке в течение продолжительного времени. Время, как один из факторов разделения компонентов, играет принципиальную роль в этом методе. Простейший пример повышения чувствительности за счет протяженного во времени процесса накопления информации является ночная фотосъемка при длительной выдержке, позволяющей запечатлеть ночные объекты в полной для человеческого глаза темноте, и стать видимыми для детектора.

Другой пример из области инверсионной вольтамперометрии: временной фактор протяженности процесса необходим для повышения чувствительности и селективности метода определения веществ (чувствительность возрастает на несколько порядков), однако не совсем темпоральный подход, который раскроется далее ¹.

По аналогии со многими научными методами из смежных областей (экономики, биологии, социологии, филологии и др.) ²⁻⁴, где явление темпоральности динамических систем открыто намного раньше, темпоральными также можно считать подходы к исследованию физико-химических процессов в широкой временной протяженности с использованием цифровых технологий. Как будет показано далее, координата времени при этом позволяет описать не только хронологию процессов в системе, но и ее темпоральную структуру и свойства, извлекаемые из структуры всего массива данных методами хеометрики. В этом направлении потенциал известных методов хеометрики еще далеко не полностью раскрыт. В частности, удастся выявить на фоне макропроцесса уникальные вольтамперограммы, структурированные по временному континууму для каждой группы процессов или кластеров. Это доступно только в темпоральных условиях исследования объектов и процессов. При этом следует отличать время t – с хронологической функцией и время T' – с темпоральной функцией, для которой производная по времени не имеет смысла. Уместно провести пример музыкальной мелодии, где одна нота, как мгновенное значение своеобразного, единичного сигнала гипотетической музыкальной функции не дает информацию о том, какая мелодия звучит в целом.

Ранее явление темпоральности в области сенсорики электрохимических систем относилось к разного рода сдвигам во времени физико-химических параметров электродов в результате многократного их функционирования. Эту проблему сенсорных систем обозначили, например, в вольтамперометрических «электронных языках» с самого начала исследования их электрохимического поведения ⁵. Авторы подчеркивают внимание читателей на примерах «электронных языков», так как именно в таких устройствах проблема стабильности сигнала, его точности в больших объемах данных при анализе сложных многокомпонентных растворов требует особого решения, как с позиции математики/информатики, так и с позиции электроаналитики.

Темпоральный сдвиг – результат многочисленных необратимых процессов, протекающих в вольтамперометрической системе при многократном циклическом наложении напряжения. Это явление на начальном этапе развития мультисенсорики считалось проблемой, которую необходимо было устранять, в отличие от тех задач, которые в противовес могут решаться темпоральным подходом. Но известные приемы математической компенсации сдвига в условиях функционирования батареи вольтамперометрических сенсоров не

дают стабильных характеристик всей мультисенсорной системы. В связи с этим неконтролируемый темпоральный сдвиг, обусловленный быстрым «старением» сенсоров, ограничивает чувствительность и специфичность вольтамперометрических мультисенсорных систем⁶. Это приводит к ошибкам первого и второго рода.

В отличие от потенциометрических «электронных языков» вольтамперометрические не имеют широкого распространения в качестве коммерческих «электронных языков» до настоящего времени. В научной литературе практически отсутствуют систематические сведения о вольтамперометрическом поведении мультисенсорных систем, функционирующих продолжительное время. Как отмечено выше, контролируемая временная протяженность процессов при определенных условиях является дополнительным фактором получения полезной химической информации. При кратковременном функционировании системы она не всегда выявляется и ею пренебрегают, принимая за случайный шум. Но чем больше состояний системы мы фиксируем при накоплении больших данных в широком временном интервале, тем больше становится степень доверия к таким «шумам». А методы хемометрики, в частности, метод главных компонент позволяет построить необходимую траекторию поиска латентных структур и закономерностей поведения динамической системы.

Подчеркнем, что вольтамперометрические мультисенсорные системы, как любая динамическая система, под воздействием электрического тока и химических компонентов исследуемых растворов претерпевают многофакторные изменения – меняются физико-химические параметры сенсорных слоев, их геометрия, шероховатость и т.п. Это приводит к сдвигу значений емкостных, фарадеевских, миграционных, кинетических, адсорбционных токов и др. В условиях многократного функционирования, когда электроды глубоко и необратимо «стареют», мультисенсорная система изменяет свою пространственно-временную структуру и характеристики чувствительности/специфичности могут кардинально поменяться. Массив вольтамперограмм, накопленный в формате вольтамперных временных рядов, может содержать информацию об истории всех изменений во времени или, другими словами, создаются условия для формирования нового формата знаний о темпоральности динамической системы. В таких условиях функционирования (то есть с обязательным накоплением временной базы данных) мультисенсорная система получает дополнительное определение как «темпоральная мультисенсорная система» или «темпоральный сенсор». Все эти

объекты исследования функционируют под воздействием управляемых факторов извне – в виде электрического тока с заданными значениями напряжений/потенциалов/силы тока.

В данной работе условием детерминированности темпорального сенсора является управляемый индикаторный процесс электрополимеризации специально введенного мономера – *o*-анизида. Его выбор обусловлен тем, что электроактивность подобных мономеров (так же, как например, анилина и толуидина) зависит от природы и концентрации компонентов фонового раствора (маркеров).

Кроме этого, условия эксперимента подобраны таким образом, что на вольтамперограммах не наблюдаются пики окисления/восстановления компонентов-маркеров исследуемых растворов, а также отсутствуют пики окисления/восстановления индикатора – *o*-анизида в связи с его низкой концентрацией – малой растворимостью – в воде. Все эти условия в совокупности обеспечивают долговременность функционирования темпорального сенсора; при этом его глубокое «старение» не достигается в ходе всего эксперимента.

Таким образом, основными задачами работы явились:

- 1) описать динамику процесса электрополимеризации *o*-анизида по вольтамперным временным рядам с использованием предложенного подхода на основе метода главных компонент – установить количество факторов, влияющих на фазовый портрет сенсоров в присутствии биологически активных веществ (БАВ);
- 2) на примере витаминов группы В выявить характеристичные реакции и процессы путем структурирования во времени вольтамперограмм маркеров в пространстве измерений;
- 3) на примере витаминов группы В оценить аналитические возможности темпорального анизинового сенсора при распознавании биологически активных веществ.

Экспериментальная часть

Электрохимическая ячейка

Вольтамперограммы регистрировали в трехэлектродной ячейке:

- рабочий электрод – углеродсодержащий (ООО «НПП «Томьаналит») диаметром не менее 11 мм², содержит электропроводящую смесь полиэтилена и технического углерода (30% мас.);
- электрод сравнения – хлоридсеребряный (ЭСр-10103/3,5, «Измерительная техника», Россия);
- вспомогательный электрод – графитовый стержень (г. Черноголовка).

Режим работы потенциостата («Элинс», Россия):

- форма развертки потенциалов – циклическая;

- начальный потенциал – 0.0 В, максимальный потенциал 1700 мВ, конечный потенциал -200 мВ, скорость развертки потенциалов 450 мВ/с.

Все измерения проводили при комнатной температуре. Регенерацию рабочего электрода проводили механическим путем – срезанием тонкого слоя (0.1–0.3 мм) специальным резак.

Приготовление растворов

Исследовали медицинские препараты с биологически активными веществами – витаминами группы В: В₁, В₂, В₆, В₁₂, приготовленные на фоне физиологического раствора («Натрия хлорид-СОЛОфарм», 0.9% NaCl).

Электроактивным индикатором служил *o*-анизидин, синтезированный в Лаборатории органических функциональных материалов УФИХ УФИЦ РАН (г. Уфа).

Раствор индикатора готовили растворением расчетной аликвоты *o*-анизидина в соляной кислоте с последующим разбавлением его концентрации до уровня 10⁻³ М на фоне физиологического раствора.

Массив временных рядов токов каждого исследуемого объекта включал 100 вольтамперограмм (ВАГ) по 1600 измерений токов в исследуемом диапазоне потенциалов.

Результаты и их обсуждение

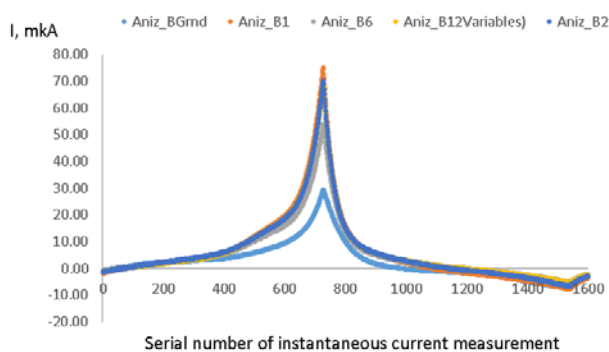
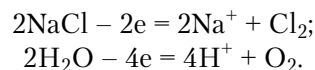


Рис. 1. Амперограммы исследуемых растворов фона и витаминов в условиях циклической вольтамперометрии

Как видно из рис. 1, явных пиков окисления/восстановления компонентов исследуемых растворов – анизидина и витаминов, не наблюдается. Вокруг точки разворота амперограммы (700 точка/+1700 мВ потенциал рабочего электрода) наблюдается максимальные значения анодных токов, которые обусловлены, как известно, процессами электролиза хлорида натрия и воды:



Во всей области потенциалов значения токов анилинового сенсора в отсутствие витаминов меньше значений токов в присутствии витаминов. При высокой концентрации фоновых веществ (хлорида натрия и соляной кислоты) такое поведение не связано с различием в миграционных токах растворов, а обусловлено, скорее всего, допирующим действием компонентов БАВ на электропроводящие свойства образующегося полимера.

Для выявления полезной химической информации из малых сигналов массива данных использовали метод главных компонент (МГК), позволяющий отделять в необходимом соотношении содержательную часть от шума. На данном этапе исследования важно обнаружить сигналы, обусловленные присутствием витаминов различной группы, которые влияют на процесс электрополимеризации *o*-анизидина.

Для первичного анализа структуры данных и обнаружения кластеров в условиях машинного обучения «с учителем» провели МГК-моделирование всей матрицы данных токов исследуемых растворов (рис. 2).

Интерпретация результатов МГК-моделирования темпоральных баз данных динамических систем имеет свои преимущества перед обычными способами расшифровки вольтамперометрических данных: возможно одновременно отслеживать как начальное, конечное состояния исследуемых систем, их кластеризацию, так и динамику (эволюцию сенсоров) в пространстве данных. Каждая главная компонента – это линия тренда, направленная вдоль максимальной дисперсии в исходном пространстве данных отдельно по каждому фактору электрического напряжения, повлиявшего на разделение кластеров.

В простейшем – хрональном формате моделирования различие в расположении кластеров на плоскостях разных главных компонент объясняется различием в вольтамперометрическом поведении компонентов электролита с различной химической активностью в выбранном диапазоне потенциалов – без учета эволюции сенсорной системы.

На рис. 2 в пространстве первых шести главных компонент образуются шесть кластеров с монотонным дрейфом точек. Это характерно для вольтамперометрических сенсоров, так как каждое предыдущее измерение вольтамперограмм меняет поверхность рабочего электрода, меняет состав двойного электрического тока, уменьшает концентрацию исходных деполаризаторов, увеличивает концентрацию продуктов в отсутствие перемешивания и регенерации сенсора и т.п.

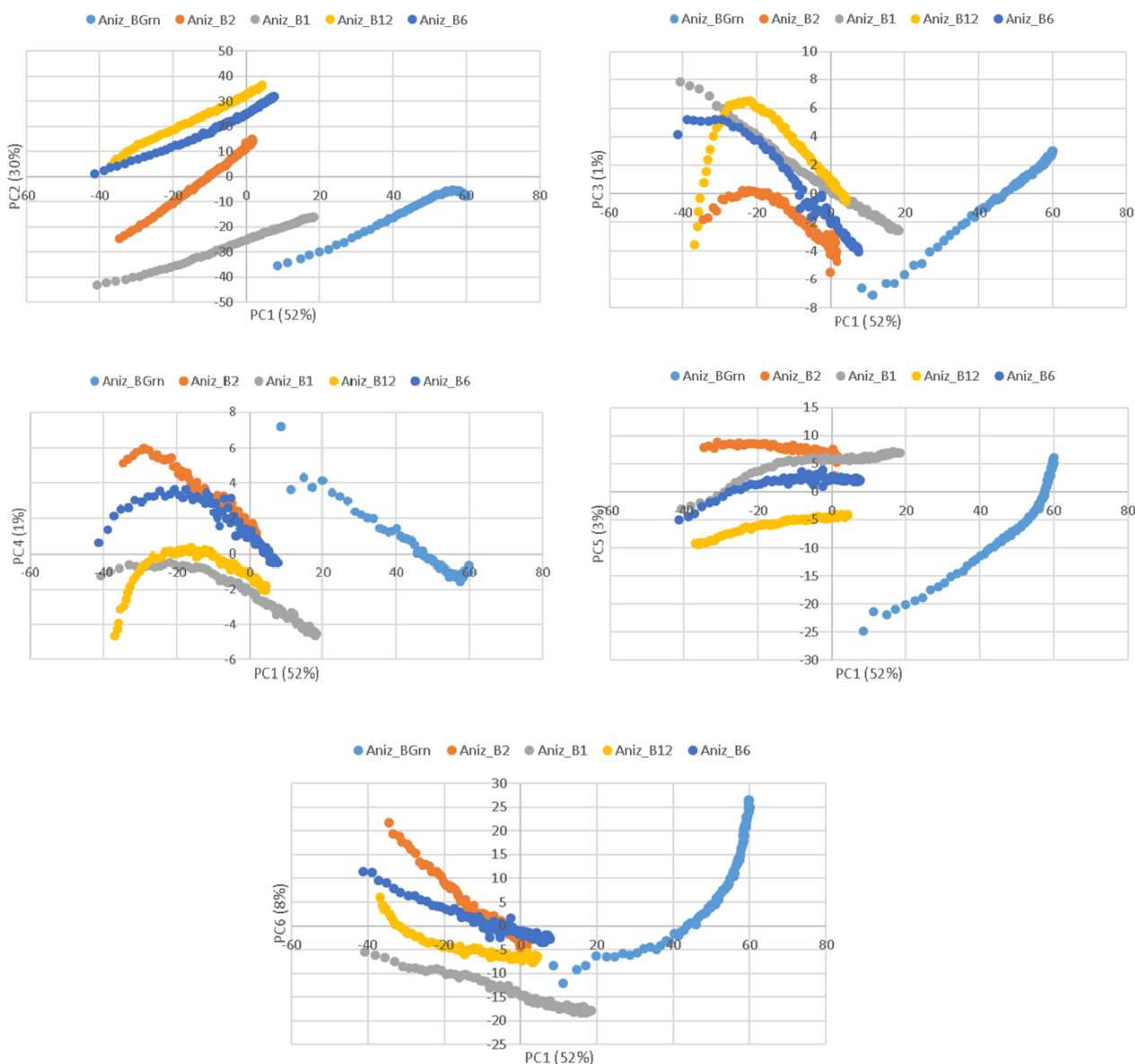


Рис. 2. Графики счетов МГК-моделирования амперограмм исследуемых образцов витаминов на плоскостях главных компонент PC1-PC6

При протекании контролируемой реакции полимеризации различаются характер смещения точек кластеров и само расположение кластеров у сенсорных систем в присутствии маркеров витаминов и их отсутствии. Это различие прослеживается вплоть до 6 главной компоненты. Это указывает на наличие, как минимум, шести факторов в исходных вольтамперограммах, которые в неявном виде формируют латентные структуры в матрице данных.

Напомним, что явных пиков в исходных непреобразованных данных, свидетельствующих о процессах окисления/восстановления компонентов, сорбции/десорбции, взаимодействии с полимерной молекулой не обнаруживается. В этом заключается одно из практически важных функций темпорального подхода к регистрации вольтамперометрических сигналов - темпоральных баз данных.

Сравнительный анализ формы кластеров и направления смещения точек вдоль главных компонент (рис. 2) указывает на качественные различия в динамике полимеризации *o*-анизидина под влиянием витаминов разного состава. Особенно это характерно при моделировании с PC3 по PC6.

Следует отметить, что направление точек смещения токов на плоскости PC1-PC2 в целом имеет схожесть у всех БАВ и обусловлено общим одинаковым по шагу изменением перколяции токов в сенсорной системе: в ходе полимеризации образуется проводящий полимер, который имеет меньшую электропроводность, чем электропроводность материала электрода (графитового композита) и в ходе роста полимерных молекул этот эффект сохраняется.

Анализ вольтамперометрического поведения образцов по результатам рис. 2 на плоскостях

PC1–PC3, PC1–PC4, PC1–PC5, PC1–PC6 позволяет сделать вывод о схожести во влиянии витаминов на полимеризацию *o*-анизида. Вид динамических кривых у всех витаминов схож между собой, но отличается по направлениям смещения точек от *o*-анизида. Характеристичными компонентами здесь являются PC3, PC5 и PC6, которые охватывают 3, 1, 1 процент объясненной дисперсии, соответственно. Это доказывает, что для выявления малых отличий между близкими по вольтамперометрическому поведению веществами, содержащими следовые количества электроактивных или неэлектроактивных молекул, необходимо накопить достаточное количество (не менее 100 вольтамперограмм) данных. Так, например, значение объясненной дисперсии в 1% означает, что обнаруживается один (латентный обобщенный!) сигнал из ста измеренных^{7–9}. Это объясняет, почему невозможно «поймать» такой сигнал в отсутствии четких пиков, если проводить 3–5 измерений, как это принято в классических методах вольтамперометрического анализа.

Следует отметить, что модель МГК вычисляет по тому объему выборки, которую включил исследователь для расшифровки. В представленных выше результатах использовали общеизвестный подход к первичному анализу массива данных, когда вольтамперограммы всех образцов во всем исследуемом диапазоне потенциалов включены в математическую обработку, и влияют как на направление главных компонент, так и на расположение кластеров. В этом случае МГК-модель хорошо справляется с задачами кластерного анализа, особенно, в случае исследования не динамики, а термодинамических состояний систем^{10, 11}. Так, например, на рис. 3 выглядит график счетов («карта образцов») исследуемых растворов в конце функционирования сенсорной системы с максимальным заполнением полимерными молекулами электродов в выбранных временных рамках.

Результаты демонстрируют, что в ходе полимеризации анизидинового сенсора в темпоральных условиях происходит одновременно его самомодифицирование под действием анализируемых витаминов. Это приводит в конце эксперимента к «расслаиванию» кластеров в пространстве главных компонент – повышению чувствительности и специфичности распознавать различные БАВ.

Таким образом, во временном интервале мы имеем дело не с одним электродом с постоянным

составом сенсорного слоя, а с несколькими темпоральными электродами. Весь индикаторный процесс электрополимеризации от начала регистрации одной вольтамперограммы до формирования конечной базы данных, является маркером на уникальный состав исследуемого раствора в электрохимической ячейке. Это явление позволяет исследовать сложные электродные процессы с участием следов веществ, распознавать неэлектроактивные химические вещества в сложных растворах с высокой точностью.

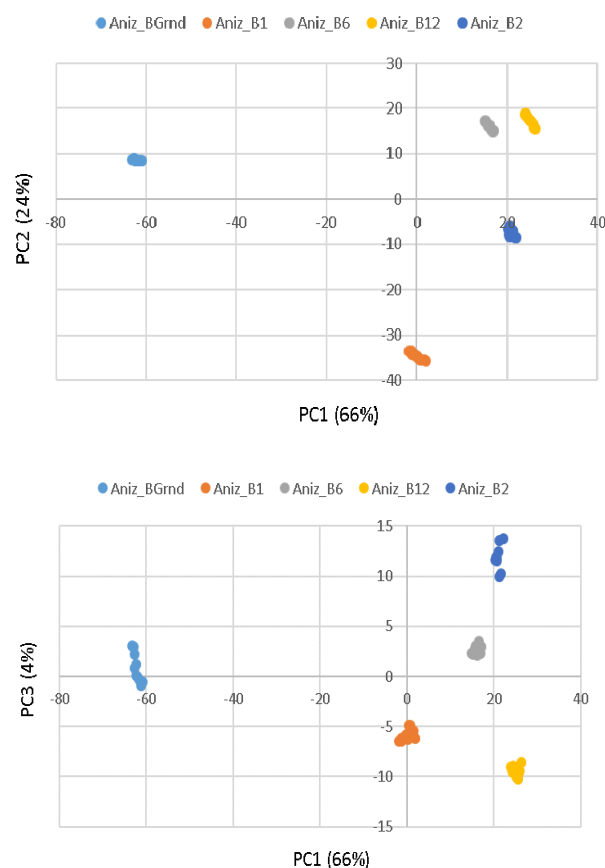


Рис. 3. Графики счетов МГК-моделирования данных десяти последних циклов вольтамперограмм исследуемых образцов

В аналитическом аспекте реакция электрополимеризации служит индикаторным процессом, обеспечивающим отклик мультисенсорной системы на химический состав растворов. Полученные результаты показали высокую чувствительность и специфичность анизидинового сенсора распознавать препараты витаминов группы В в условиях циклической вольтамперометрии.

Литература

1. Sidel'nikov A., Bikmeev D., Kudasheva F., Maystrenko V. Voltammetric identification of motor oils using electronic tongue on carbon-paste electrode basis // *J. Chem. Chem. Eng.* – 2012. – V.6. – Pp.199-208.
2. Nilsen E.A., Klishin A.I., Rubert I.B., Kiseleva S.V., Mironova M.Yu., Sanzharova O.N. Diachronic conceptology as the basis of temporality evolution studies / In book: *Anglistics in modern society*. – Saint Petersburg: Saint Petersburg State University of Economics, 2020. – Pp.105-160.
3. Gallardo P., Caamal-Monsreal C., Mascaro M., Sanchez A., Pascual C., Rosas C., Olivares A., Martinez-Yanez R., Domingues P.M. Digestive physiology of octopus maya and o. Mimus: Temporality of digestion and assimilation processes // *Front Physiol.* – 2017. – V.8. – Art. no.355.
4. Olmstead N. A. Data and temporality in the spectral city // *Philosophy & Technology*. – 2021. – V.34. – Pp.243-263.
5. Holmin S., Krantz-Rulcker C., Lundstorm I., Winquist F. Drift correction of electronic tongue responses // *Meas. Sci. Technol.* – 2001. – V.12, №8. – Pp.1348-1354.
6. Sinha S., Bhardwaj R., Sahu N., Ahuja H., Sharma R., Mukhiya R. Temperature and temporal drift compensation for Al₂O₃-gate ISFET-based pH sensor using machine learning techniques // *Microelectronics Journal*. – 2020. – V.97, Art.№104710.
7. Mav I., Zigon M. ¹H NMR study of the kinetics of substituted aniline polymerization. I. Homopolymerization of 2-methoxyaniline // *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* – 2001. – V.39. – Pp. 2471-2481.
8. Mav I., Zigon M. ¹H NMR study of the kinetics of substituted aniline polymerization. II. Copolymerization of 2-methoxyaniline and 3-aminobenzenesulfonic acid // *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* – 2001. – V.39. – Pp.2482-2493.
9. Mezhev Ya.O., Korshak Yu.V., Shtilman M.I., Pokhil S.E., Strakhov I.S. Kinetic features of N-ethylaniline polymerization // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2015. – V.85. – Pp.1482-1486.
10. Nigmatullin R.R., Budnikov H.C., Mustafin A.G., Andriianova A.N., Shigapova A.R., Sidelnikov A.V. Process of electrochemical electrode modification by polyaniline in the frame of percolation model // *J. Solid State Electrochem.* – 2019. – V.23. – Pp.1221-1235.
11. Mustafin A.G., Latypova L.R., Andriianova A.N. Synthesis and polymerization of 2-(1-methylbut-2-en-1-yl)aniline and its products modification // *Polymer Testing*. – 2021. – V.104. – Art.№107351.

References

1. Sidel'nikov A., Bikmeev D., Kudasheva F., Maystrenko V. [Voltammetric identification of motor oils using electronic tongue on carbon-paste electrode basis]. *J. Chem. Chem. Eng.*, 2012, vol.6, pp.199-208.
2. Nilsen E.A., Klishin A.I., Rubert I.B., Kiseleva S.V., Mironova M.Yu., Sanzharova O.N. [Diachronic conceptology as the basis of temporality evolution studies]. In book: *Anglistics in modern society*. Saint Petersburg, Saint Petersburg State University of Economics Publ., 2020, pp.105-160.
3. Gallardo P., Caamal-Monsreal C., Mascaro M., Sanchez A., Pascual C., Rosas C., Olivares A., Martinez-Yanez R., Domingues P.M. [Digestive physiology of octopus maya and o. Mimus: Temporality of digestion and assimilation processes]. *Front Physiol.*, 2017, vol.8, art.no.355.
4. Olmstead N. A. [Data and temporality in the spectral city]. *Philosophy & Technology*, 2021, vol.34, pp.243-263.
5. Holmin S., Krantz-Rulcker C., Lundstorm I., Winquist F. [Drift correction of electronic tongue responses]. *Meas. Sci. Technol.*, 2001, vol.12, no.8, pp.1348-1354.
6. Sinha S., Bhardwaj R., Sahu N., Ahuja H., Sharma R., Mukhiya R. [Temperature and temporal drift compensation for Al₂O₃-gate ISFET-based pH sensor using machine learning techniques]. *Microelectronics Journal*, 2020, vol.97, art.no.104710.
7. Mav I., Zigon M. [¹H NMR study of the kinetics of substituted aniline polymerization. I. Homopolymerization of 2-methoxyaniline]. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 2001, vol.39, pp. 2471-2481.
8. Mav I., Zigon M. [¹H NMR study of the kinetics of substituted aniline polymerization. II. Copolymerization of 2-methoxyaniline and 3-aminobenzenesulfonic acid]. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 2001, vol.39, pp.2482-2493.
9. Mezhev Ya.O., Korshak Yu.V., Shtilman M.I., Pokhil S.E., Strakhov I.S. [Kinetic features of N-ethylaniline polymerization]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2015, vol.85, pp.1482-1486.
10. Nigmatullin R.R., Budnikov H.C., Mustafin A.G., Andriianova A.N., Shigapova A.R., Sidelnikov A.V. [Process of electrochemical electrode modification by polyaniline in the frame of percolation model]. *J. Solid State Electrochem.*, 2019, vol.23, pp.1221-1235.
11. Mustafin A.G., Latypova L.R., Andriianova A.N. [Synthesis and polymerization of 2-(1-methylbut-2-en-1-yl)aniline and its products modification]. *Polymer Testing*, 2021, vol.104, art.no.107351.